

**UNIVERSIDAD DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Estudio de un proceso para la descontaminación de residuos  
líquidos radiactivos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Federico de Lora Soria**

**Madrid, 2015**



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



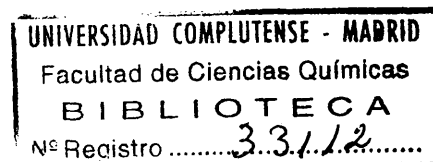
5322351524

T1

66.0

LOR

# **Estudio de un proceso para la Descontaminación de Residuos Líquidos Radiactivos**



**Trabajo que para optar al  
grado de Doctor presenta el  
Licenciado D. Federico de  
Lora Soria.**

**Madrid, diciembre 1968**

## INDICE GENERAL

	<u>Página</u>
Agradecimientos .....	2
Certificado del ORNL .....	3
Introducción .....	4
Capítulo 1. Residuos radiactivos. Definición y formas de tratamiento .....	9
Capítulo 2. El intercambio iónico aplicado al tratamiento de LLW .....	35
Capítulo 3. Procedimiento experimental .....	69
Capítulo 4. Ensayos con lecho mixto ...	104
Capítulo 5. Ensayos con lechos separados .....	145
Conclusiones .....	190
Bibliografía .....	194

Este trabajo fué realizado parcialmente en el OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY, Oak Ridge, Tenn. USA, según se acredita por el certificado adjunto. Agradezco al Dr. Walter E. Clark la dirección del mismo, así como la ayuda prestada por los Sres. W.C. Yee y W.E. Shockley de la Chemical Technology Division. Durante mi estancia en dicho Laboratorio recibí atenciones y ayuda de muchas personas; citarlas a todas es una labor casi imposible, pero debo destacar, además, a los Sres. E.I. Wyatt y M. Freeman de Analytical Chemistry Division, a Mr. R.E. Blanco, Jefe de la Sección B de la Chemical Technology Division y a Mr. D.E. Ferguson, Director de dicha División.

Conste, asimismo, mi agradecimiento a D. José María Otero Navascués, Presidente de la Junta de Energía Nuclear, por la concesión de una beca durante la realización del trabajo en los Estados Unidos.

Y, por último, agradezco al Prof. Dr. D. Luis Gutiérrez Jodra, sus sugerencias y comentarios durante la redacción del trabajo, su ayuda de todo tipo para que se llevara a cabo y el haberse dignado apadrinarlo.

## I N T R O D U C C I O N

La aplicación de la energía nuclear a las producciones de energía eléctrica y de isótopos trae como consecuencia la generación de residuos radiactivos. Los residuos pueden ser sólidos, líquidos y gaseosos y de diferente radiactividad específica. De acuerdo con la radiactividad específica los residuos líquidos se dividen en tres categorías: de baja, intermedia y alta radiactividad. Los límites que definen esas categorías son arbitrarios y dependen de cada centro nuclear. Puede decirse que los residuos de radiactividad baja son los generados en mayor volumen.

Los residuos radiactivos unen a su carácter de residuos industriales el problema específico de ser dañinos a los seres vivos por el efecto de las radiaciones ionizantes sobre la materia.

Los métodos empleados para la eliminación del problema presentado por los residuos líquidos radiactivos de radiactividad baja -que a lo largo de todo el trabajo se designan con las siglas anglosajonas LLW, "low level wastes"- son evacuación directa a alguna corriente fluvial o al mar (previa dilución) o tratamiento. La primera solución depende de la localización del centro donde se producen los residuos, y aunque pueda demostrarse que en el vertido se alcanzan concentraciones por debajo de las máximas permisibles, actualmente se tiende a descartar esta solución y acudir a la descontaminación mediante un tratamiento adecuado.

Los procedimientos que se han empleado por primera vez para lograr esa descontaminación corresponden a adaptaciones de los métodos utilizados en la depuración de aguas. Así, por ejemplo, el método sosa-cal de ablandamiento es aceptable para la descontaminación de  $^{90}\text{Sr}$  de los residuos LLW. Paralelamente se investigaron y desarrollaron métodos basados en los fenómenos de coprecipitación y adsorción. El problema se centraba en la descontaminación de  $^{90}\text{Sr}$  y  $^{137}\text{Cs}$ , dos de los radioisótopos típicos en los LLW y entre los más peligrosos desde el punto de vista de radiotoxicidad.

Sin embargo las descontaminaciones logradas no eran tan elevadas como sería deseable y la realización industrial de estos procedimientos requiere instalaciones de gran tamaño. Por otra parte, el desarrollo y crecimiento de la tecnología nuclear trajo consigo una mayor complejidad de los residuos, así como un aumento en los niveles de radiactividad. Se exigían, pues, métodos de tratamiento que proporcionaran mayores grados de descontaminación y que actuaran sobre un espectro más amplio de posibles radioisótopos presentes en los residuos.

Nació de esta forma la aplicación del intercambio iónico al tratamiento de los LLW, empleando primeramente resinas catiónicas únicamente y resinas catiónicas y aniónicas con posterioridad.

A pesar de todo, para algunas especies radiactivas -como por ejemplo  $^{106}\text{Ru}$  y  $^{60}\text{Co}$  - las separaciones obtenidas, aunque mejoradas con la aplicación del intercambio iónico, nunca rebasaban el 90 %.

En este trabajo se aborda el estudio de un sistema de tratamiento capaz de descontaminar las especies iónicas -catiónicas y aniónicas- así como las que se presentan en las formas no-iónica y coloidal. Para ello se ha diseñado un proceso que combina las operaciones de coagulación, clarificación, adsorción e intercambio iónico. Para el control de la coagulación -operación que todavía en muchas ocasiones sufre de un empirismo excesivo- se aplica la técnica de medida del potencial Zeta.

La adsorción se realiza con diversos tipos de carbones activos y el intercambio iónico se estudia utilizando las técnicas de lechos separados y de lecho mixto.

Se ha pretendido, además, obtener un efluente que pueda reciclarse a la planta en donde se han producido los residuos, para ser utilizado como agua de proceso. De esta forma se elimina la necesidad de vertido, que lleva consigo una contaminación potencial de la biosfera.

Por otra parte se consigue de esta forma disminuir el contenido de sales inactivas, competitivas con las especies activas en el intercambio iónico, a la hora de volver a tratar el efluente nuevamente convertido en residuo. El sistema es de interés, por ejemplo, en instalaciones que manejan aguas duras.

Los radioisótopos estudiados han sido:  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{95}\text{Zr}$  -  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{131}\text{I}$  y el conjunto de tierras raras. Aunque se ha trabajado con residuos reales, se ha limitado el estudio a los núclidos citados por ser los más repre-



sentativos desde los puntos de vista de radiotoxicidad y de presencia en los residuos.

El trabajo se divide en cinco capítulos. En los dos primeros se definen los residuos radiactivos y se describen los sistemas empleados para su tratamiento, dedicando especial atención al intercambio iónico. El capítulo tercero se dedica a los métodos analíticos (radioquímicos, químicos y especiales), a los reactivos y a las técnicas experimentales utilizados en la realización del trabajo. El capítulo cuarto recoge el trabajo experimental y la discusión de los resultados obtenidos cuando en el sistema se ha empleado la técnica de lecho mixto en la etapa de intercambio iónico. El mismo estudio realizado con lechos separados aparece en el capítulo quinto. Y, por último, separadamente, se dan las conclusiones.

CAPITULO 1.

RESIDUOS RADIATIVOS.

DEFINICION Y FORMAS DE TRATAMIENTO.

## I N D I C E

- 1.1. RESIDUOS RADIATIVOS.
- 1.2. CLASIFICACION DE LOS RESIDUOS RADIATIVOS.
  - 1.2.1. Clasificación de acuerdo con la radiactividad específica.
  - 1.2.2. Clasificación de acuerdo con la procedencia.
    - 1.2.2.1. Residuos procedentes del ciclo del combustible nuclear.
- 1.3. EL PROBLEMA PLANTEADO POR LOS RESIDUOS RADIATIVOS.
- 1.4. SOLUCIONES AL PROBLEMA.
  - 1.4.1. Principios generales para el tratamiento de LLW.
  - 1.4.2. Principios generales para el tratamiento de ILW.
  - 1.4.3. Principios generales para el tratamiento de HLW.
- 1.5. TRATAMIENTO DE LLW.
  - 1.5.1. Coprecipitación y adsorción.
    - 1.5.1.1. Floculación con hidróxidos.
    - 1.5.1.2. Tratamiento con fosfatos.
    - 1.5.1.3. Coprecipitación de sulfuros.
    - 1.5.1.4. Tratamiento sosa-cal.
    - 1.5.1.5. Tratamiento con ferrocianuros.
  - 1.5.2. Métodos biológicos.
  - 1.5.3. Métodos especiales.

## 1.1. RESIDUOS RADIATIVOS.(\*)

Como toda industria la nuclear también produce residuos, que se caracterizan por contener radioisótopos. Los residuos radiactivos, aparte de la posible toxicidad derivada de su composición química, son dañinos a los seres vivos por el efecto que sobre la materia producen las radiaciones emitidas por los radioisótopos.

Hasta la fecha no se conoce ningún método físico o químico para destruir la radiactividad. El único método es el decaimiento natural a lo largo del tiempo. El decaimiento supone la conversión de los isótopos radiactivos a estables siguiendo una ley exponencial. Para alcanzar un mismo grado de conversión los tiempos necesarios para los distintos radioisótopos varían desde fracciones de segundo a millones de años.

Si un residuo radiactivo contiene solamente radioisótopos de vidas medias muy cortas, su almacenamiento por un período de tiempo pequeño produciría suficiente grado de conversión a isótopos estables para permitir su descarga a la biosfera. En otras palabras, mediante el almacenamiento

---

(\*) En este trabajo no se mencionan dos fuentes de residuos radiactivos de gran importancia: los procedentes de las aplicaciones militares de la energía nuclear y los procedentes de accidentes nucleares. La mejor forma de resolver el problema planteado por los primeros es la imposición de la sensatez sobre la locura bélica internacional que padecemos. Para los segundos se resiste la sistematización como en todo caso de emergencia.

se habría logrado que la concentración de isótopos radiactivos en el momento del vertido fuera "permisible". Por el contrario, si un residuo radiactivo contiene únicamente radioisótopos de vidas medias muy largas, solamente a concentraciones muy grandes se obtendrían niveles de radiactividad que lo harían peligroso.

Así, quedarían limitados los radioisótopos que confieren toxicidad radiactiva a los comprendidos dentro de una zona de vidas medias.

Sin embargo, el problema no es tan sencillo. No basta considerar las vidas medias. Hay que tener en cuenta muchos factores, que se pueden resumir en dos grupos: los que caracterizan a los radioisótopos desde el punto de vista radiactivo y los que lo hacen desde el punto de vista biológico.

Los factores que caracterizan a los radioisótopos desde el punto de vista radiactivo incluyen: cadena de desintegración hasta un isótopo estable, tipos de emisión producida y energía de las radiaciones emitidas. El comportamiento de las radiaciones ionizantes frente a la materia es diferente, y diferente para distintas energías.

Desde el punto de vista biológico hay que considerar: posibilidad de que el isótopo tome parte en los procesos de metabolismo, edad del organismo, ya que, por ejemplo, los jóvenes son más afectados que los adultos, y órganos sensibles a la radiación. Aunque no se conoce bastante acerca de la eliminación de los radioisótopos se supone que sigue

una ley exponencial lo que conduce a la definición de vida media biológica, o tiempo necesario para que un número dado de átomos presente en un organismo se reduzca a la mitad por eliminación biológica.

Los factores radiactivos y biológicos se combinan en el concepto de vida media efectiva de un radioisótopo, definida por la relación:

$$T = \frac{T_{\frac{1}{2}} \cdot T_b}{T_{\frac{1}{2}} + T_b}$$

en la que

$T$  = vida media efectiva.

$T_{\frac{1}{2}}$  = vida media.

$T_b$  = vida media biológica.

Reuniendo todos los factores citados la Comisión Internacional de Protección Radiológica (ICRP), ha establecido el concepto de concentración máxima permisible en aire (MPCa) y en agua (MPCw), que es la concentración de un radioisótopo en uno de esos medios que no producirá más de la dosis máxima permisible a un órgano crítico (o al cuerpo en conjunto) cuando se respire o ingiera a una velocidad normal.

Dosis máxima permisible es la dosis de radiación ionizante acumulada en un cierto tiempo, de tal magnitud que se espera no produzca daño durante la vida de la persona expuesta, ni a sus descendientes por influencia genética.

Se considera que la población en general no debe recibir una dosis media de radiación superior a 1,3 milirems/semana (38). Al calcular esta cifra se han tenido en cuenta consideraciones genéticas.

Los datos más actualizados sobre concentraciones máximas permisibles están recogidos en el Handbook 69 del National Bureau of Standards (39) que han sido preparados conjuntamente por el Comité Nacional de Protección frente a la Radiación de EEUU (NCRP) y la ICRP. Esos datos son los que se utilizan en este trabajo.

En el cálculo de las MPC se consideran dos casos: exposición por ocupación en un centro nuclear durante 40 horas semanales y exposición continua de 168 horas semanales. El segundo caso debe aplicarse a la población en general y los valores correspondientes se rebajan por un factor de seguridad que varía entre el 2 y el 10 %, según los distintos países, para calcular concentraciones de descarga.

Conociendo la composición y el valor de la MPC para cada radioisótopo puede saberse si un residuo puede descargarse directamente a la biosfera sin tratamiento alguno.

Se han calculado MPC de mezclas de radioisótopos para ser aplicadas cuando no se conoce con exactitud la composición del residuo.

En la Tabla I se dan los valores de las MPCw para los radioisótopos más peligrosos. Se han tomado los valores li-

mitantes, exposición de 168 horas semanales y especies solubles.

TABLA I - CONCENTRACIONES MAXIMAS PERMISIBLES EN AGUA DE ALGUNOS RADIOISOTOPOS. (Tomadas de la Ref<sup>a</sup>. 39).

Radioisótopo	MPCw	
	$\mu\text{C/ml}$	dpm/ml
$^{60}\text{Co}$	$5 \times 10^{-4}$	1.110
$^{90}\text{Sr}$	$1 \times 10^{-6}$	2,22
$^{95}\text{Zr}$	$6 \times 10^{-4}$	1.332
$^{95}\text{Nb}$	$1 \times 10^{-3}$	13.320
$^{103}\text{Ru}$	$8 \times 10^{-4}$	1.776
$^{106}\text{Ru}$	$1 \times 10^{-4}$	222
$^{125}\text{Sb}$	$1 \times 10^{-3}$	2.220
$^{131}\text{I}$	$2 \times 10^{-5}$	44,4
$^{134}\text{Cs}$	$9 \times 10^{-5}$	199,8
$^{137}\text{Cs}$	$2 \times 10^{-4}$	444
$^{141}\text{Ce}$	$9 \times 10^{-4}$	1.998
$^{144}\text{Ce}$	$1 \times 10^{-4}$	222

De los datos, dados en la Tabla I puede deducirse que el  $^{90}\text{Sr}$  es el radioisótopo más tóxico entre los citados. La inspección completa de los datos del "Handbook 69" permite afirmar que los radioisótopos más tóxicos son aquellos de vida larga que se fijan en los huesos (como  $^{90}\text{Sr}$  y  $^{226}\text{Ra}$ ); y los emisores  $\alpha$  transuránidos.



## 1.2. CLASIFICACION DE LOS RESIDUOS RADIATIVOS.

Los residuos radiactivos pueden clasificarse de acuerdo con el estado físico, la radiactividad específica o la procedencia.

La clasificación más simple es de acuerdo con el estado físico: los residuos, así, pueden ser sólidos, líquidos y gaseosos.

### 1.2.1. Clasificación de acuerdo con la radiactividad específica.

Por radiactividad específica se entiende la concentración de uno o varios radioisótopos expresada en curios, milicurios o microcurios por unidad de volumen o peso.

Convencionalmente los residuos radiactivos se han dividido en residuos de baja, media o alta radiactividad de acuerdo con ciertos niveles de radiactividad arbitrariamente asignados, pero sin indicar la composición. A pesar del anglicismo que supone, en este trabajo se utilizan las siglas LLW (low level wastes), ILW (intermediate level wastes) y HLW (high level wastes), para indicar abreviadamente las tres clases de residuos: Esta utilización se debe a que dichas siglas han adquirido gran difusión internacional.

No existe acuerdo entre los distintos países, ni a veces aún dentro del mismo país entre los distintos grupos que trabajan en el campo nuclear, sobre los niveles de radiactividad que caracterizan un residuo para ser LLW, ILW o HLW,

como se desprende de los valores que, a título de ejemplo, se dan en la Tabla II.

Sin embargo, en general, LLW son aquellos residuos con una radiactividad específica en el orden de los  $\mu\text{C/l}$ , de los  $\text{mC/l}$  los ILW y de los  $\text{C/l}$  los HLW (173).

Cuando en un proceso se producen las tres clases de residuos los volúmenes suelen ser inversamente proporcionales a la radiactividad.

A pesar de su arbitrariedad la clasificación es útil desde el punto de vista del tratamiento, por los distintos problemas que plantea el orden de magnitud de la radiactividad específica. Por ejemplo, en el almacenamiento de LLW no hay que tener en cuenta los problemas de generación de calor o radiolisis como cuando se trata de HLW.

#### 1.2.2. Clasificación de acuerdo con la procedencia.

La complejidad de la industria nuclear se refleja en sus residuos. La composición, estado físico y nivel de radiactividad de un residuo dependen del proceso en que es producido.

Se pueden dividir los residuos, en una primera clasificación de acuerdo con la procedencia, en procedentes del ciclo del combustible nuclear y procedentes de las aplicaciones de los radioisótopos.

Los correspondientes a la primera categoría son los que por volumen y nivel de radiactividad presentan mayores

TABLA II - NIVELES DE RADIATIVIDAD ESPECIFICA DE RESIDUOS LIQUIDOS RADIATIVOS  
EN VARIOS CENTROS NUCLEARES.

Centro	Nivel de radiactividad en $\mu\text{C/ml}$			Referencia.
	Bajo	Medio	Alto	
Oak Ridge National Laboratory, USA	$5 \times 10^{-4}$	-	-	(12)
Argonne National Laboratory, USA	$10^{-6}$ - $10^{-2}$	-	-	(12)
Brookhaven National Laboratory, USA	$10^{-2}$	-	-	(12)
Knolls Atomic Power Laboratory, USA	$\sim 5 \times 10^{-2}$	-	-	(12)
Los Alamos Scientific Laboratory, USA	$5 \times 10^{-3}$	-	-	(12)
Hanford Atomic Products Operation, USA	$< 10^{-5}$	$10^{-5}$ - $100$	$> 100$	(120)
Idaho Falls, USA	$< 10^{-2}$	$10^{-2}$ - $10^4$	-	(2)
Chalk River Nuclear Laboratories, Canadá	$10^{-2}$	-	-	(99)
Harwell, Inglaterra	$< 10^{-4}$	-	-	(46)
Saclay, Francia	$10^{-1}$	-	-	(46)
Centre de Production de Plutonium de Marcoule, Francia	$< 4 \times 10^{-3}$ (a)	$4$ - $5 \times 10^{-1}$	$5 \times 10^{-1}$ - $25$	(62)
Centre D'Etude de L'Énergie Nucléaire (C.E.N.), Bélgica	$< 10^{-5}$	(b) $< 10^{-2}$ (c)	$\sim 1$ (d)	(13)
Eurochemic, Bélgica	$\sim 1$	$1$ - $4 \times 10^3$	$10^5$ - $3 \times 10^6$	(27)
Kjeller, Noruega	$10^{-2}$	$10^{-2}$ - $10^{-1}$	$> 10^{-1}$	(82)
Planta Caliente M-1, JEN, España	$< 10^{-1}$	$10^{-1}$ - $10$	$> 10$	(96)

(a) Llamados sospechosos; (b) Llamados "cold"; (c) Llamados "warm"; (d) Llamados "hot".

problemas para una eliminación lo más inocua posible.

La aplicación de los radioisótopos a la industria, investigación, agricultura y medicina conduce a la producción de residuos cuyos volúmenes y niveles de radiactividad son relativamente pequeños y son, normalmente, de composiciones conocidas; ambos factores simplifican el problema de eliminación. Sin embargo su gran variedad obliga al estudio particular de cada caso.

#### 1.2.2.1. Residuos procedentes del ciclo del combustible nuclear.

El ciclo del combustible nuclear comprende las siguientes etapas:

- 1) Minería de uranio y/o torio.
- 2) Concentración de menas.
- 3) Purificación del concentrado.
- 4) Metalurgia del uranio y/o torio.
- 5) Fabricación de los elementos combustibles.
- 6) Irradiación en el reactor nuclear.
- 7) Tratamiento de los combustibles irradiados (o reproceso).

En la Tabla III se describen los residuos procedentes de cada etapa. Esta tabla ha sido preparada a partir de datos tomados de la referencia (3) de la bibliografía citada al final del trabajo. Como puede verse, de todas estas etapas el tratamiento de los combustibles irradiados,

TABLA III - CARACTERISTICAS DE LOS RESIDUOS PRODUCIDOS EN EL CICLO DEL COMBUSTIBLE NUCLEAR.

E T A P A	Estado físico (a)	Volumen aproximado.	Principales radioisótopos	Nivel radiactividad. (b)
concentración de las menas de uranio.	L	3300 l/Tm mena	Ra-226, Th-230, Th-234+Pa-234, U-238	LLW
ificación del concentrado de uranio	L	3800 l/Tm U	Ra-226, Th-230, Th-234+Pa-234, U-238	LLW
talurgia del uranio	G	-	U-238 (partículas suspendidas)	LLW
bricación elementos combustibles	L	-	U-238	LLW
	S	-		
	L	-	Na-24, Co-58, Co-60, N-16, N-17, O-19, A-41	LLW
	L	1000 m <sup>3</sup> /mes	-	LLW
Reactor	S	1 m <sup>3</sup> /mes	-	ILW
	G	-	Xe-138, Kr-88	LLW
	L	113 m <sup>3</sup> /año	-	LLW
	S	3 m <sup>3</sup> /año	-	LLW
Desenvainado.		1300 l/Tm U (f)	T.R.(g), Zr-95, Nb-95, Ru-106, Pu	
	L	16000 l/Tm U	U, Pu, P.F.(h)	ILW
		810 l/Tm U+Th	U, Th, P.F.	
		3700 l/Tm U		
Disolución y procesamiento.		3800 l/Tm U		
		700 l/Kg U enriq.		
	L	670 l/Kg U enriq.	P.F.	HLW
		5200 l/Tm Th		
		330 l/Kg U enriq.		
		330 l/Kg U enriq.		
Off-gas	G	6700 l/Tm U	Kr-85, Xe-133, Xe-135, I-131, I-135 y partículas suspendidas de otros P.F.	LLW
Operaciones auxiliares	L	20 veces el volumen de ILW	P.F.	LLW

= líquido, S = sólido, G = gaseoso.  
W (μC/l), ILW (mC/l), HLW (C/l)  
W Intensity Training Reactor, reactor de investigación en Oak Ridge, Tennessee, USA.  
essurized Water Reactor, de 60 Mwe en Shippingport, Pennsylvania, USA.  
(e) Experimental Boiling Water Reactor, de 4,5 Mwe en Le Illinois, USA.  
(f) El dato es para uranio natural, para uranio enriquecido es 380 l/Tm U.  
(g) Tierras raras.  
(h) Productos de fisión.  
(i) Disolución con ácido sulfúrico.

para separar los materiales fisionables y fértiles de los productos de fisión, produce los residuos de mayor radiactividad específica. En volumen también pueden ser los que mayor problema presenten en el futuro, si resulta incuestionable el interés económico del reproceso, ya que pueden suponer una cantidad mil veces mayor que el conjunto de todos los demás residuos radiactivos procedentes de la industria nuclear.

Las ventajas técnicas y económicas que para el tratamiento de los combustibles irradiados podrían representar los métodos de reproceso por vía seca que actualmente se estudian en algunos países, revertirían en una aminoración del problema de los residuos ya que los volúmenes producidos son menores y se generan en estado sólido, lo que simplifica su manejo.

### 1.3. EL PROBLEMA PLANTEADO POR LOS RESIDUOS RADIATIVOS.

Los esfuerzos actuales en el campo de la industria nuclear van dirigidos a lograr el abaratamiento del Kwh nucleoelectrico para hacerlo competitivo con el térmico e, incluso, con el hidráulico. Para lograr ese abaratamiento es necesario considerar cada etapa en la producción de energía. Una de esas etapas es el manejo de los residuos radiactivos que resultan del ciclo del combustible. Se admite generalmente que el coste de las operaciones relacionadas con el manejo de los residuos supone solamente el 1 % del coste de la energía nucleoelectrica (4) (47). Por lo tanto la mejora en los métodos de manejo solamente por razones económicas no está

justificada ya que el abaratamiento conseguido en el Kwh sería insignificante.

Ya se ha visto anteriormente (1.2.2.) que los residuos producidos en el ciclo del combustible suponen grandes volúmenes y niveles altos de radiotoxicidad. Algunas cifras pueden ilustrar la situación.

La potencia nucleoelectrica instalada en los Estados Unidos se estima en  $7,34 \times 10^8$  Kwe para el año 2.000 (47). La potencia instalada en todo el mundo para esa fecha se ha calculado anteriormente como tres veces la potencia instalada en Estados Unidos (110), con lo que sería de  $2,2 \times 10^9$  Kwe. Suponiendo que se producen 380 litros de residuos por cada 10.000 Mwd de irradiación (47), la cantidad de  $^{90}\text{Sr}$  acumulada en todo el mundo para el año 2.000 sería de aproximadamente  $1,3 \times 10^{10}$  C, o sea  $1,3 \times 10^{16}$  veces superior a la máxima permisible en el cuerpo humano, que se estima en  $1 \mu\text{C}$  (65). En estos cálculos se ha considerado solamente el  $^{90}\text{Sr}$ , el más dañino de los productos de fisión, pero para completar el cuadro habría que hacer lo mismo con todos los que tienen vidas medias superiores al año.

Parece innecesario insistir en que el problema general que presentan los residuos industriales aparece desorbitado en el caso de los radiactivos. Basta con considerar por ejemplo que el nivel máximo permisible de  $^{90}\text{Sr}$  en el cuerpo humano supone una cantidad de 0,005  $\gamma$ .

El problema, pues, que presentan los residuos radiactivos es, por encima de todo, un problema de seguridad para la

población.

Las soluciones generalmente adoptadas en el manejo de los residuos industriales pueden agruparse en dos tipos: dilución y dispersión o reducción y confinamiento.

La primera solución es normalmente impracticable cuando se trata de usar en el caso de los residuos radiactivos. Por ejemplo, si se tratara de diluir la cantidad de  $1,3 \times 10^{10}$  C de  $^{90}\text{Sr}$  mencionada más arriba hasta la concentración máxima permisible ( $10^{-6} \mu\text{C/ml}$  para exposición de 168 horas semanales y considerando los huesos como órgano crítico), se necesitarían  $1,3 \times 10^{16} \text{ m}^3$  de agua, lo que significa el 0,61 % de toda el agua contenida en los océanos.

La otra alternativa, concentración de los residuos a volúmenes más pequeños y confinamiento de los productos concentrados en lugares seguros y vigilados no resulta tampoco completamente satisfactoria ya que no se puede afirmar que en el futuro quedaría así asegurada la inmovilidad total de los productos de fisión. La dispersión podría producirse, por ejemplo, en caso de guerra, por bombardeo accidental, o intencionado, de tales lugares de almacenamiento. Es deseable, además, no tener que legar a las generaciones venideras el control del almacenamiento que es necesario mantener durante cientos de años.

Se imponen técnicas especiales en el manejo de los residuos que minimicen el riesgo a que puedan quedar sometidos los seres vivos, y aunque no debe olvidarse el aspecto económico,



el énfasis debe ponerse en la seguridad, ya que se ha visto al principio que la repercusión económica en el precio de la energía es muy pequeña.

#### 1.4. SOLUCIONES AL PROBLEMA.

Ya se ha visto en la sección anterior que el tratamiento de los residuos radiactivos obliga a técnicas especiales que se han desarrollado para reducir al mínimo posible el riesgo de la población.

Los sistemas de tratamiento dependen del estado físico de los residuos y de la radiactividad específica. A continuación se describen las tendencias actuales en el tratamiento de los residuos líquidos de baja, media y alta radiactividad.

##### 1.4.1. Principios generales para el tratamiento de LLW.

Como se ha visto en 1.2.2.1., los residuos líquidos de baja radiactividad suponen, en general, grandes volúmenes lo que hace que el almacenamiento en lugares bajo control no sea una solución económica. Por el mismo motivo tampoco resulta económica la evaporación. Las dos soluciones más adoptadas son dilución y dispersión en el medio ambiente (generalmente una corriente fluvial) o tratamiento para obtener dos productos, uno sólido o líquido con la radiactividad concentrada en el menor volumen posible y un líquido descontaminado que pueda descargarse.

La primera solución está condicionada a las características geológicas y demográficas del lugar donde se producen

los residuos, de ahí que la segunda solución sea la más extendida.

Habiéndose centrado este trabajo sobre los residuos líquidos de baja radiactividad, en la sección 1.5. se describen aquellos métodos de tratamiento que se han usado o que aún se utilizan para obtener productos descontaminados que puedan verterse a la biosfera.

#### 1.4.2. Principios generales para el tratamiento de ILW.

Los residuos líquidos de media radiactividad suelen evaporarse con lo que se produce un condensado descontaminado, o de baja radiactividad, un concentrado de alta radiactividad y unos gases incondensables que se unen a los residuos gaseosos para su tratamiento antes de eliminarlos en la atmósfera. El concentrado puede unirse a los residuos de alta radiactividad, o puede ser sometido a un tratamiento de inmovilización en un medio inerte a la acción de los agentes exteriores y de la radiación, para su almacenamiento definitivo en zonas adecuadas. Los materiales de inmovilización más usados son asfalto y cemento.

#### 1.4.3. Principios generales para el tratamiento de HLW.

La tendencia actual para el tratamiento de los residuos de alta radiactividad es reducción de volumen e incorporación en sólidos insolubles, tipo vidrios, antes del almacenamiento definitivo. La recuperación de algunos productos de fisión -  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ , por ejemplo - no resuelve el problema planteado por los residuos de alta ra-

diactividad, como fué señalado por Tomlinson en la tercera Conferencia de Ginebra sobre aplicaciones pacíficas de la energía nuclear ( 141).

En la figura 1 se resumen los criterios expuestos mediante un diagrama bloque del tratamiento de los residuos producidos en un centro nuclear. Puede observarse que la única descarga que se realiza es la de gases descontaminados a la atmósfera.

### 1.5. TRATAMIENTO DE LLW.

Los métodos de tratamiento de LLW hasta ahora utilizados pueden agruparse en:

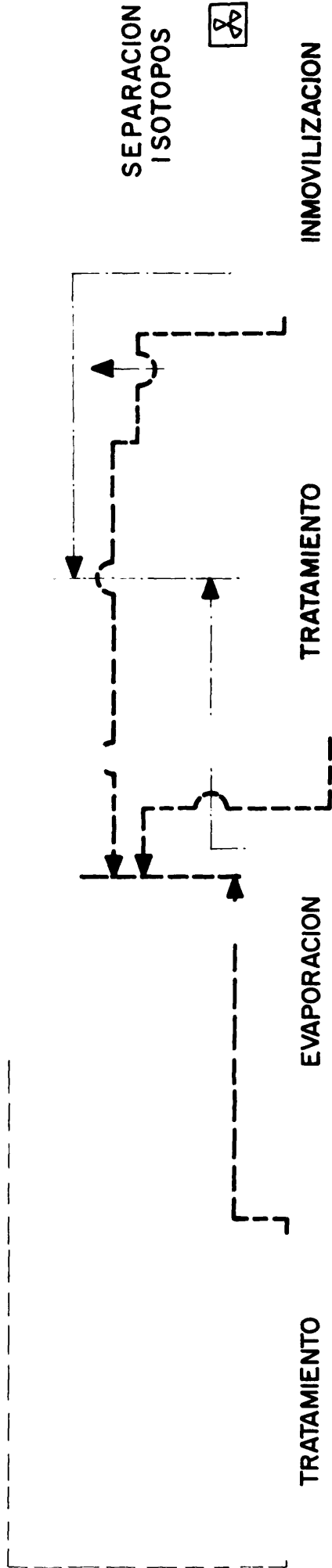
- Métodos basados en los fenómenos de coprecipitación y adsorción.
- Métodos biológicos.
- Métodos especiales.
- Métodos basados en intercambio iónico.

Por la relación directa que tienen con este trabajo, los del último grupo serán discutidos separadamente, en el capítulo 2.

#### 1.5.1. Coprecipitación y adsorción.

Las concentraciones químicas de los radioisótopos en los residuos son extremadamente bajas. A tales concentraciones es normalmente imposible rebasar los productos de solubilidad para separarlos mediante precipitación, y aunque se formara precipitado su cantidad sería muy pequeña con lo

# CENTRO NUCLEAR



## INMOVILIZACION

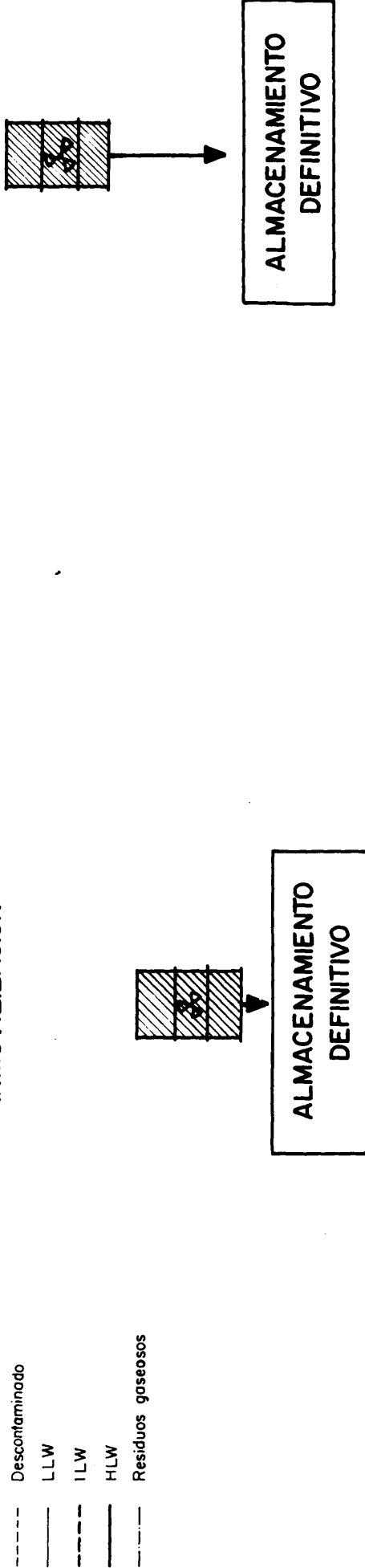


FIG.1.- DIAGRAMA BLOQUE POSIBLE PARA EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS DE UN CENTRO NUCLEAR

que la separación sería impracticable. Por ejemplo un residuo cuyo único componente radiactivo fuera estroncio-90 con una concentración de  $10^{-1} \mu\text{C/ml}$ , lo que supone una concentración 100.000 veces mayor que la máxima permisible indicada antes, es una solución  $5,5 \times 10^{-8}$  molar en estroncio.

Sin embargo los radioisótopos pueden separarse como precipitados mediante tres mecanismos:

a) Por precipitación: cuando los residuos contienen los correspondientes isótopos estables en concentraciones aptas para la precipitación o se añaden como portadores.

b) Por coprecipitación: los portadores en este caso están formados por elementos distintos de los que se quieren separar pudiendo ser similares químicamente, como en el caso del estroncio que coprecipita con sales de calcio; o químicamente distintos, por ejemplo el bismuto puede separarse junto con  $\text{BaCO}_3$ . Como en el caso de precipitación, el portador puede ser un componente del residuo o puede ser añadido.

c) Por adsorción: haciendo uso de la propiedad de adsorber otros elementos que tienen algunos precipitados recién formados con gran actividad superficial, como ocurre con el hidróxido férrico capaz de arrastrar consigo un gran porcentaje de radiactividad de una solución que contiene una mezcla de radioisótopos a concentraciones en la escala de trazadores.

De estas tres posibilidades sólo las dos últimas presentan aplicación práctica en el campo del tratamiento de residuos.

Utilizando los mecanismos de coprecipitación y adsorción se han desarrollado cuatro procesos que por su difusión pueden considerarse los más importantes: floculación con hidróxidos, tratamiento con fosfatos, coprecipitación de sulfuros, tratamiento sosa-cal y tratamiento con ferrocianuros.

En todos estos procesos los fenómenos de coprecipitación y adsorción están estrechamente ligados.

#### 1.5.1.1. Floculación con hidróxidos.

En el proceso de floculación se producen precipitados de gran actividad superficial que adsorben materia sólida suspendida, sobre todo al estado coloidal. El proceso se lleva a cabo añadiendo floculantes y ajustando debidamente el pH, con lo que se realiza además la precipitación y coprecipitación de algunos constituyentes solubles, principalmente en la forma de hidróxidos y carbonatos. El proceso es clásico en el tratamiento de aguas y los floculantes más comunes son sales férricas y de aluminio, que forman los hidróxidos de hierro o aluminio sobre los que se realiza la adsorción y coprecipitación de los constituyentes que desean separarse.

La aplicación de este proceso a la descontaminación de residuos líquidos de baja radiactividad ha dado resul-

tados aceptables.

La realización industrial del proceso comprende las etapas de adición de los floculantes al residuo, sedimentación y clarificación, que puede completarse, si es necesario, con la de filtración.

#### 1.5.1.2. Tratamiento con fosfatos.

Usando el mismo principio de la floculación se pueden lograr mejores resultados añadiendo fosfato trisódico como floculante. En la práctica el tratamiento con fosfato suele combinarse con el uso de los floculantes a base de aluminio o hierro antes citados.

Por ejemplo en Harwell (52) los residuos se ajustan a un pH de 9,5 a 10 con hidróxido sódico, y se agrega  $\text{PO}_4\text{Na}_3$ , hasta una concentración de 100 mg/l de ión fosfato en los residuos, y  $\text{FeSO}_4$  hasta conseguir una concentración de 15 mg  $\text{Fe}^{++}$ /l. El agua en Harwell contiene cantidades apreciables de calcio y al pH empleado el calcio reacciona con el fosfato añadido para formar fosfato básico de calcio insoluble. Este precipitado separa un gran porcentaje de la mayoría de los radioisótopos presentes por coprecipitación y adsorción. El hierro ferroso añadido se oxida rápidamente a ión férrico por el oxígeno en los residuos y ya que el medio es alcalino se forma hidróxido férrico insoluble. Este precipitado ayuda a la descontaminación pero su misión principal es aumentar la velocidad de sedimentación del fosfato básico de calcio.

#### 1.5.1.3. Coprecipitación de sulfuros.

Para mejorar la descontaminación de rutenio se han desarrollado procesos análogos a los anteriores pero con la adición de iones sulfuro para lograr la coprecipitación del sulfuro ácido del  $(\text{RuNO})^{3+}$  en presencia de sulfuros insolubles como portadores. El ión  $(\text{RuNO})^{3+}$  es típico en los residuos procedentes del reproceso mediante procesos Purex.

#### 1.5.1.4. Tratamiento sosa-cal.

Uno de los métodos clásicos de ablandamiento de agua es el llamado proceso sosa-cal, en el que mediante la adición de sosa ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y cal ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) precipitan el calcio y el magnesio en forma de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , respectivamente. Este proceso puede usarse para descontaminar de estroncio residuos de baja radiactividad ya que se forman cristales mixtos de carbonato cálcico y carbonato de estroncio. La radiactividad debida al estroncio se separa así con el precipitado producido.

Sin embargo se ha comprobado (59) que no sólo se separa estroncio sino también bario, cadmio, ytrio, escandio y circonio-niobio. Para logran buenas separaciones es necesario emplear cantidades de sosa y cal por encima de las estequiométricas, y conveniente realizar la precipitación en presencia de cristales de carbonato cálcico previamente formado.

Para separar el cesio, que como alcalino no precipita, se suele agregar alguna arcilla que lo adsorba. En el Oak



Ridge National Laboratory (USA), por ejemplo, emplean grun-  
dita, una arcilla compuesta de 65 % de illita, 20 % de caolín  
y 15 % de cuarzo.

#### 1.5.1.5. Tratamiento con ferrocianuros.

Análogamente al caso del rutenio que es coprecipitado  
mediante sulfuros, el cesio puede separarse en presencia  
de sulfato de níquel o de cobre y ferrocianuro ferroso, por  
coprecipitación.

#### 1.5.2. Métodos biológicos.

Los residuos radiactivos pueden descontaminarse median-  
te procesos biológicos análogos a los utilizados en la depu-  
ración de aguas residuales. Estos procesos se basan en la  
formación, a costa de microorganismos, de un fango biológi-  
camente activo que en presencia de oxígeno y nutrientes mi-  
nerales separa del agua residual la materia orgánica disuel-  
ta o finamente dividida. La forma práctica de llevarlos a  
cabo supone la aplicación de operaciones de separación sólido-  
líquido, como sedimentación o filtración.

Es sabido que algunos seres vivos, como los que normal-  
mente se encuentran en las aguas naturales, pueden concen-  
trar ciertos radioisótopos de forma muy apreciable. Por ejem-  
plo, se ha visto que algunos peces en un río cuya concentra-  
ción en fósforo-32 estaba por debajo de la máxima permisible  
se han hecho con el tiempo inadmisibles para ser consumidos  
como alimento (64).

Ciertos radioisótopos, como los de las tierras raras, del circonio y del plutonio, se pueden separar de una solución por adsorción sobre las superficies de seres vivos. La separación es más acusada en pequeños organismos que tienen un área superficial grande en relación al volumen, como son las bacterias y las algas unicelulares (58).

Estos hechos hacen que los procesos biológicos puedan aplicarse al tratamiento de residuos radiactivos ya que en el fango formado se separa un gran porcentaje de la radiactividad. En ocasiones puede ser necesario añadir al residuo radiactivo los nutrientes necesarios para soportar el proceso biológico.

Hay que advertir que los residuos pueden ser tratados biológicamente sólo cuando no contengan ácidos, álcalis o sustancias tóxicas en concentraciones que inhiban la actividad biológica.

Las mismas técnicas empleadas para la depuración de aguas residuales se aplican al tratamiento biológico de los residuos, conocidas como: proceso de barro activo ("activated sludge"), filtración biológica ("trickling filter"), filtro lento de arena y oxidación en balsas.

#### 1.5.3. Métodos especiales.

Se han desarrollado otros métodos cuya aplicación industrial no se ha efectuado aún, como son el tratamiento con polvos metálicos (24) (90) o la separación espuma (127) (15) (60) (48) y (23)

La separación espuma está siendo objeto de especial atención, principalmente en Oak Ridge donde se ha estudiado con intensidad en el laboratorio y se ha probado a escala piloto durante el verano de 1.964.

El proceso se basa en la tendencia que tienen los agentes tensoactivos a concentrarse en la película de interfase gas-solución. Para tener una superficie interfacial grande en forma de espuma se inyecta aire en el fondo de una columna de líquido conteniendo un agente tensoactivo aniónico. El agente compleja los radioisótopos presentes en forma catiónica, que son arrastrados y concentrados en la espuma. El proceso termina con la separación de la espuma, lográndose buenos factores de descontaminación y de reducción de volumen. El método se estudia principalmente para descontaminar de cesio y estroncio.

En el Oak Ridge National Laboratory entre 100 agentes tensoactivos estudiados han elegido el sulfonato de dodecilo-benceno, con el que se han logrado factores de descontaminación para el estroncio del orden de 220 en el laboratorio y de 36 en planta piloto (48).

CAPITULO 2.

EL INTERCAMBIO IONICO APLICADO  
AL TRATAMIENTO DE LLW.

## I N D I C E

### 2.1. GENERALIDADES.

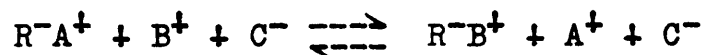
### 2.2. RESINAS SINTETICAS.

- 2.2.01. Resinas estudiadas.
- 2.2.02. Forma iónica de la resina.
- 2.2.03. Grado de reticulación.
- 2.2.04. Tamaño de grano.
- 2.2.05. Contenido en sales no radiactivas.
- 2.2.06. pH.
- 2.2.07. Caudal.
- 2.2.08. Temperatura.
- 2.2.09. Punto de ruptura.
- 2.2.10. Lechos separados y lecho mixto.
- 2.2.11. Elución.
- 2.2.12. Radioisótopos estudiados.
  - a) Cesio.
  - b) Estroncio.
  - c) Iodo.
  - d) Mezcla de productos de fisión.
- 2.2.13. Equipo y técnicas.
- 2.2.14. Comportamiento frente a la radiación.
- 2.2.15. Efecto de la presencia de detergentes.
- 2.2.16. Aplicaciones industriales.

## 2.1. GENERALIDADES.

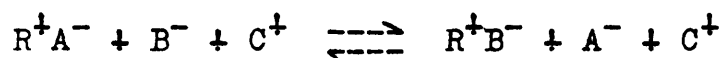
Con el descubrimiento en 1.850 (149) de las propiedades de intercambio iónico de algunos suelos puede decirse que nace una nueva operación unitaria, cuyo verdadero desarrollo comienza en 1.935, cuando Adams y Holmes (1) describen los nuevos cambiadores orgánicos sintéticos.

La operación puede definirse como un intercambio reversible de iones entre una fase líquida, una solución, y una fase sólida, el cambiador, sin que ocurran cambios radicales en la estructura del cambiador. El cambiador debe tener sus propios iones para intercambiar por otros de la solución y debe poseer una estructura porosa o una superficie específica grande, para permitir libremente la transferencia de los iones del sólido al líquido y viceversa. Los iones transferidos pueden ser cationes o aniones, ocurriendo el primer caso en un cambiador catiónico y en un cambiador aniónico el segundo. El proceso, para el caso de un cambiador catiónico, se puede expresar mediante la ecuación



siendo  $R^{-}A^{+}$  el cambiador en su forma iónica  $A^{+}$  inicial y  $R^{-}B^{+}$  en su estado final; los cationes de la solución intercambiados están representados por  $B^{+}$ . Análogamente, el pro-

ceso para un cambiador aniónico puede representarse por



siendo  $R^+A^-$  el cambiador aniónico en su forma inicial,  $R^+B^-$  el cambiador en su estado final y  $B^-$  los aniones de la solución intercambiados.

Las ecuaciones anteriores indican que las reacciones son reversibles, la reacción hacia la derecha corresponde al intercambio, conocido como ciclo de carga, y la reacción hacia la izquierda a la regeneración o ciclo de elución.

El intercambio iónico es una operación idónea para concentrar o separar. En el primer caso, ya que pueden tratarse mediante un cambiador grandes volúmenes de una solución muy diluida en determinado componente en forma iónica, hasta que el cambiador quede cargado completamente. Con poco volumen de una solución concentrada adecuada puede eluirse el componente cargado en el cambiador. En el segundo caso haciendo uso de la selectividad que los cambiadores presentan para los diferentes iones.

Los cambiadores pueden ser naturales o sintéticos, orgánicos o inorgánicos. Los primeros cambiadores utilizados fueron productos naturales inorgánicos y productos naturales orgánicos especialmente tratados. Posteriormente, como ya se ha indicado, y en relación con el descubrimiento de los polímeros, se introdujeron en el mercado cambiadores sintéticos orgánicos, conocidos comercialmente con el

nombre de resinas. Actualmente comienzan a presentar interés nuevos cambiadores sintéticos de tipo inorgánico, aunque sus aplicaciones no han pasado aún de la escala de laboratorio.

En general puede decirse que las resinas tienen mayores capacidades que los otros tipos de cambiadores, son más susceptibles de sufrir deterioro químico, térmico o radiactivo, y tienen más precio. Los nuevos cambiadores inorgánicos sintéticos presentan mayor resistencia al deterioro por los agentes citados.

La primera aplicación del intercambio iónico a la industria nuclear fué en el Manhattan Project, para la separación de los distintos productos de fisión, incluyendo los correspondientes a las tierras raras, mediante las resinas Amberlite IR-1 y Amberlite IR-100 (143) (142) (119) (117) (118) (83) y (50).

En ninguno de los métodos de tratamiento descritos en los apartados de la sección 1.5. se logran factores de descontaminación superiores a 100. Esos factores de descontaminación pueden ser suficientes cuando las concentraciones de los radioisótopos sean ligeramente superiores a las MPCw. Pero a veces dichos métodos de tratamiento pueden no ser suficientes. El intercambio iónico puede resultar entonces indicado, por ejemplo mediante lechos separados o un lecho mixto de resinas catiónica y aniónica en sus formas  $H^+$  y  $OH^-$ , respectivamente. Este es un método ampliamente utilizado para la desmineralización de agua y es razo-



nable suponer que las especies radiactivas podrían separarse en la misma proporción que las inactivas (70). Para aquellos radioisótopos cuya vida media es corta en comparación con su tiempo de retención en el cambiador el tratamiento por intercambio iónico supone un método definitivo de eliminación; para aquellos otros cuya vida media es relativamente larga el procedimiento proporciona un medio de almacenamiento temporal y una reducción de volumen del residuo (122). El cambiador cargado se convierte en un residuo radiactivo requiriendo o bien descarga como un residuo sólido, o regeneración, con lo que se produce un nuevo residuo pero de pequeño volumen.

Para la descontaminación de residuos líquidos de baja radiactividad se han empleado cambiadores naturales o sintéticos, orgánicos o inorgánicos. Este estudio se dedica exclusivamente a las resinas sintéticas.

## 2.2. RESINAS SINTETICAS.

Ayres utilizó por primera vez el intercambio iónico en 1.947 (39) a la separación de radioisótopos mediante Nalcite HCR, en medio ácido, en que los productos de fisión están ionizados.

En 1.951 (40) Ayres utilizó resina catiónica sola o mezclada con aniónica. Para el primer proceso ensayó Amberlite IR-100 y Dowex 50; para el segundo empleó lechos separados (catiónico de Amberlite IR-100 y aniónico de IR-4B) o un lecho mixto (Amberlite XE-81).

Sus resultados pueden resumirse de la forma siguiente:

- a) El punto de ruptura del sodio se produce antes que el de bario y el de éste antes que el de lantano.
- b) El  $^{95}\text{Zr}$  -  $^{95}\text{Nb}$  se separa por adsorción.
- c) Para minimizar la saturación del cambiador por iones no radiactivos el contenido total de sólidos no debe ser mayor de 2 g/l.
- d) El rutenio apenas se separa en la resina catiónica, pero bastante bien en Amberlite IR-4B.

Los estudios posteriores suelen hacerse con soluciones sintéticas que simulan residuos reales y están centrados en problemas concretos, como comparaciones entre resinas, entre lechos separados o lechos mixtos, regeneración o reposición de las resinas cargadas, caudal, pH, etc.

#### 2.2.01. Resinas estudiadas.

En la Tabla IV se relacionan las resinas comerciales que se han empleado en la descontaminación de LLW, según la bibliografía consultada. Como puede verse las resinas más empleadas han sido las del tipo Dowex, bien con ese nombre o con el de Nalcite, que es como las suministra la casa Nalco (National Aluminium Co.).

Se ha llegado a afirmar que la resina Dowex 50 tiene la mayor capacidad (138). Al comparar la resina Dowex 50 con la Amberlite IR-1, la capacidad resulta mayor para aquella sobre cualquier intervalo de pH (84) (72). Sin embargo

TABLA IV - RESINAS SINTETICAS EMPLEADAS EN LA  
DESCONTAMINACION DE LLW.

Resina	Tipo	Referencias bibliográficas
Amberlite IR-1	CF	(84) (72)
Amberlite IR-100	CF	(40) (97)
Amberlite IR-120	CF	(97) (66) (41) (22) (98)
Amberlite IRC-50	CD	(108) (81)
Amberlite IRA-400	AF	(66) (41) (22)
Amberlite IR-4B	AD	(40) (92) (93)
Amberlite XE-81	LM	(40)
Diaion SK-1	CF	(151)
Diaion SA-100	AF	(151)
Dowex 50	CF	(39)(84)(72)(40)(138)(136)
Dowex 50W	CF	(97)
Dowex 21K	AF	(97)
Duolite C-3	CF	(71) (75) (109)
Duolite CS-100	CD	(85) (80) (79)
Nalcite HCR	CF	(111)(41)(135)(130)(134) (136)(61)(139)
Nalcite SAR	AF	(114)(111)(41)(134)(139)
Nalcite WBR	AD	(114)
Permutit RS	CF	(94)
Permutit ES	AF	(94)
ZeoKarb 225	CF	(54)
ZeoBarb DeAcidite M	AD	(54)

CF = catiónica fuerte, CD = catiónica débil, AF = aniónica fuerte, AD = aniónica débil, LM = lecho mixto.

Balcar (41) afirma que es la resina Amberlite IR-120 la que mayor capacidad posee.

## 2.2.02. Forma iónica de la resina.

La selectividad de una resina para un determinado ión depende de su forma iónica (21) (66) (41) y (135). Las resinas catiónicas pueden emplearse en las formas H, Na, Ca, Mg, Fe. Las resinas aniónicas en las formas OH, Cl, NO<sub>3</sub>.

Swope (135) y Balcar (41) han estudiado el efecto de la forma iónica de la resina Nalcite HCR. Sus resultados son concordantes. La conclusión es que entre las formas Na, Ca, Mg y Fe, la forma Na dió los mejores resultados al trabajar a pH 2,5; al trabajar a pH 7 la forma Fe era preferible desde el punto de vista de descontaminación global, ya que, en cambio, la descontaminación de <sup>89</sup>Sr no era aceptable.

Friend (66) trabaja con las resinas Amberlite IR-120, en sus formas Na, H y Ca, y Amberlite IRA-400 en sus formas OH y Cl. Por una parte compara los resultados obtenidos con la resina catiónica en cada una de las formas citadas utilizando como alimentación agua a pH 8 con <sup>89</sup>Sr como trazador. Mientras que con la forma H se llega a obtener un factor de descontaminación de casi 10<sup>4</sup>, con las otras formas ese factor es solo del orden de 300. Por otra parte estudia la descontaminación de agua a pH 8,1 marcada con <sup>131</sup>I mediante un lecho mixto de resinas Amberlite IR-120(H<sup>+</sup>) y Amberlite IRA-400, alternativamente en sus formas OH y Cl. Con la forma OH se logra una separación del 99,81 % del <sup>131</sup>I. La forma Cl no resultó adecuada.

### 2.2.03. Grado de reticulación.

Algunas propiedades físicas y químicas de las resinas fuertemente ácidas y fuertemente básicas pueden variar modificando su estructura hidrocarbonada.

La capacidad de intercambio de una resina está afectada por el grado de reticulación, así como la selectividad. Por ejemplo Swope y Anderson (136) estudiaron el comportamiento de la resina Nalcite HCR en su forma  $H^+$  para los grados de reticulación 1, 4, 8 y 16 (porcentajes de divinilbenceno). Para la descontaminación de radiactividad total  $\beta$ , Cs y Ru los mejores resultados se obtuvieron para el 8 %.

### 2.2.04. Tamaño de grano.

La influencia del tamaño de los granos que constituyen la resina se refleja fundamentalmente en las velocidades de equilibrio.

El efecto del tamaño de grano de la resina ha sido estudiado (98) utilizando Amberlite IR-120, en su forma  $H^+$  y una alimentación formada por agua trazada con  $^{89}Sr$  y  $^{90}Sr - ^{90}Y$ . Se mantuvieron constantes el diámetro del lecho, el pH y el caudal y se ensayó la resina a 20, 30, 40 y 50 mallas (U.S. Standard Sieve). Como era de esperar la capacidad de la resina para la dureza del agua y para el estroncio aumentaron al disminuir el tamaño de grano.

#### 2.2.05. Contenido en sales no radiactivas.

Como ya se ha indicado, la aplicación del intercambio iónico al tratamiento de residuos se produce al considerar que las sales radiactivas habrían de comportarse como las inactivas. Sin embargo, conforme aumenta el contenido de sales no radiactivas en el residuo, el cambiador se comienza a utilizar para un uso improductivo, aumentando así el coste del proceso (123). La capacidad del cambiador está basada, pues, en la cantidad total de sólidos disueltos en la alimentación; cuanto menor sea ésta mayor será la capacidad (134) (136).

Esto se pone de manifiesto al comparar los factores de descontaminación obtenidos con una alimentación que contenía 670 ppm de sólidos disueltos (111) frente a los conseguidos cuando este valor era sólo de 20 ppm (137). En el primer caso sólo se obtienen valores del orden de la decena, en el segundo de varias potencias de diez.

#### 2.2.06. pH.

La influencia del pH en la eficacia de la operación es muy importante y el pH de trabajo se debe elegir para que tanto la resina como los radioisótopos a separar estén ionizados. En general las resinas tienen márgenes amplios de pH para su funcionamiento, por lo que se ha dado más importancia al segundo aspecto, que ha sido estudiado por varios autores (39) (131) (134) (136) y (98).

En el primer trabajo de Ayres (39) quedó indicado que para la separación de productos de fisión con la resina Dowex 50 el pH adecuado era 2,5, ya que con la excepción del Zr-Nb todos los demás productos de fisión debían estar ionizados a ese valor. Swope (131) (134) (136) confirma esa hipótesis. Realizó (131) una comparación de las descontaminaciones obtenidas a diferentes valores de pH: 1,8, 2,5, 5,5, 8,0 y 9,5. Los mejores resultados se obtuvieron a pH 2,5. Los resultados fueron peores a los otros valores del pH, particularmente a pH 5,5, debido, posiblemente, a la formación de radiocoloides de algunos productos de fisión. A pH 9,5 se forman los hidróxidos de las tierras raras y del estroncio. Swope en sus trabajos posteriores (134) (136) utiliza directamente un pH de 2,5.

Sin embargo, en el caso de Amberlite IR-120 se ha comprobado (98) que al aumentar el pH de la solución se aumenta la eficacia para la separación de estroncio y de dureza. El margen de pH estudiado fué 2 a 10.

Con respecto al segundo aspecto, ionización de los grupos activos de las resinas, se ha comprobado, por ejemplo, que la separación de Cs se especifica con resinas fenólicas para valores altos de pH, del orden de 12, y se han interpretado los mejores resultados obtenidos en esas condiciones, porque a esos valores aumenta la ionización de los grupos fenólicos (109).

## 2.2.07. Caudal.

Los caudales recomendados por las casas fabricantes de resinas están dentro del margen de 0,004 a 0,04 l/min por cm<sup>2</sup> de sección de lecho (17).

La influencia del caudal ha sido estudiada repetidamente (134) (136) (21) (98), confirmándose lo indicado anteriormente (98). Algunos autores (134) (136) trabajan dentro del margen indicado y estiman que no debe rebasarse. Sin embargo se ha comprobado (55) que con un caudal tan alto como 0,4 l/min.cm<sup>2</sup> se consigue agua desmineralizada de 10<sup>6</sup> ohmio.cm.

## 2.2.08. Temperatura.

Generalmente las resinas sintéticas no resisten temperaturas elevadas. De todas las resinas que existen en el mercado las que presentan menor estabilidad térmica son las aniónicas fuertes regeneradas con NaOH. Por el aumento de temperatura los grupos de aminas cuaternarias se convierten en grupos de aminas terciarias (16). En el caso de las resinas catiónicas de poliestireno-ácido sulfónico, las pérdidas de capacidad encontradas pueden ser debidas a rotura de los ligandos o a pérdidas de grupos sulfónico (16).

Algunas casas comerciales (18) indican las temperaturas máximas que pueden alcanzarse en el uso de las resinas sin que sufra su estabilidad.

Se ha estudiado (98) la variación de la capacidad con la temperatura pero sin rebasar las temperaturas recomenda-



das. El margen estudiado fué de 5 a 75°C, y usando Amberlite IR-120 se encontró que la separación de  $^{89}\text{Sr}$  se aumentaba ligeramente con el aumento de temperatura.

#### 2.2.09. Punto de ruptura.

Cuando una solución con diversos iones se pasa a través de un cambiador, los iones se intercambian con el del cambiador hasta que éste queda cargado. A partir de ese momento el efluente tendría la misma concentración iónica de la alimentación. Sin embargo el orden en que los iones aparecen en el efluente está determinado por la afinidad relativa del cambiador para los diversos iones, incluyendo los que están previamente en él. El orden de aparición depende de la carga y del radio iónico del ión, aunque el hidrógeno constituye una excepción (69). En general la selectividad para los cationes más comunes sigue la secuencia siguiente:  $\text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{++} < \text{Ca}^{++} < \text{Al}^{+++} < \text{Fe}^{+++}$  (88).

La capacidad de un cambiador para un ión determinado no suele medirse en términos absolutos, sino que, a efectos prácticos, se consideran capacidades para el punto de ruptura. Punto de ruptura es aquél en el que la concentración del ión en el efluente tiene un valor predeterminado, y se expresa como porcentaje de la concentración en la alimentación.

Desde el comienzo de esta aplicación se observó (112) la relación entre radiactividad, pH y conductividad del

efluente, comprobándose que cuando el pH y la conductividad cambian bruscamente así lo hace la radiactividad, por lo que las medidas de pH o de conductividad podrían ser medidas indirectas de la ruptura de radiactividad.

También se ha hecho una correlación análoga entre Sr y dureza (98), basándose en la similitud de los iones Sr y Ca.

#### 2.2.10. Lechos separados y lecho mixto.

En la desmineralización de agua está suficientemente comprobado que el mejor sistema es utilizar dos resinas catiónica y aniónica fuertes, en sus formas  $H^+$  y  $OH^-$ , respectivamente. El proceso puede hacerse mediante dos lechos separados con cada una de las resinas, o mediante un lecho mixto de mezcla de ambas. El segundo sistema proporciona mejores resultados, aunque la elución es más difícil. La capacidad para separar radiactividad es diez veces mayor cuando se utiliza la técnica de lecho mixto (138).

Las cantidades de resinas catiónica y aniónica para formar el lecho mixto dependen de las capacidades respectivas, pero en general suele ser de dos partes de resina aniónica por una de catiónica (66) (41). Sin embargo cuando se trabaja a pH ácido y hay que ajustar con  $HNO_3$ , el contenido aniónico de la alimentación aumenta por lo que esa relación se hace de 3:1 (134).

### 2.2.11. Elución.

Una vez terminado el ciclo de carga existen dos posibilidades: elución o eliminación y renovación del cambiador cargado. La eliminación tiene la ventaja de obtener directamente un residuo en forma sólida, de más fácil manejo y de mayor seguridad que los residuos líquidos, para el almacenamiento definitivo.

Entre las formas posibles de eliminar resina cargada, Thompson (140) indica: a) el empleo de la resina en forma de cartuchos; b) colocación de la resina en una cesta y c) el uso de un chorro de agua a presión que descargue la resina a través de una boquilla situada en el fondo de la columna.

Holcomb (78) recomienda la fijación de la resina cargada en cemento Portland.

Por último, en algún caso (40), se ha empleado la incineración como medio de eliminar la resina cargada.

La elución, por otra parte, presenta alguna dificultad debido a que los contaminantes radiactivos, particularmente los que se presentan como coloides como el Zr-Nb, no se separan tan fácilmente como lo hacen las especies inactivas (70). La elución de resinas catiónicas fuertes, tipo Dowex 50 o Nalcite HCR, se ha estudiado con ácidos nítrico, oxálico, clorhídrico, cítrico y con cloruro sódico (113). Los mejores resultados se obtuvieron con ácido nítrico 6 N (70) (133) (132) (113) a un caudal de 0,064 l/min por litro de resina (132) (113).

En el caso de resinas aniónicas fuertes, tipo Dowex 1, el eluyente recomendado es NaOH al 0,4 % a un caudal de 0,08 l/min por litro de resina (132).

Como ya se indicó anteriormente (2.2.06) las resinas fenólicas tienen una selectividad marcada para el cesio. Las primeras utilizadas fueron las sulfónicas y la elución se realizaba con ácido clorhídrico 1 a 5 M (109). La dificultad del empleo de ácido clorhídrico, desde el punto de vista del equipo, llevó al empleo de resinas carboxilico-fenólicas en las que la elución se lleva a cabo con ácido nítrico 0,5 M (79) (80).

#### 2.2.12. Radioisótopos estudiados.

Para abordar el estudio de la descontaminación de residuos radiactivos mediante intercambio iónico se han usado soluciones sintéticas marcadas con los radioisótopos que se trataban de fijar en el cambiador. Debido a la mayor peligrosidad que representan, se ha dedicado especial atención al Sr y al Cs. Por otra parte, muchos autores han preferido utilizar una mezcla de productos de fisión, típica de los residuos procedentes del reproceso.

##### a) Cesio.

En 1.951 Miller y Kline (97) estudiaron la descontaminación de cesio por intercambio iónico. Compararon la eficacia de las resinas fenólicas (Amberlite IR-100) frente a las de divinil-benceno (Amberlite IR-120). En ensayos de equilibrio encontraron una adsorción del 98 % para la

resina fenólica frente al 23 % para la resina de divinilbenceno. En ensayos en columna no encontraron adsorción para este tipo de resina. Concluyeron que la afinidad alta de las resinas fenol-sulfónicas para el Cs en relación al Na sería útil en la separación de  $^{137}\text{Cs}$  de residuos con alto contenido en sodio.

Esto fué confirmado más tarde por Goodal (71) que empleó Duolite C-3 logrando factores de descontaminación para el cesio de  $10^4$  a  $10^5$ . Barney (44), por otra parte, apunta que la selectividad alta de las resinas fenólicas para el cesio se logra a valores altos del pH, con lo que se consigue que los grupos fenólicos estén ionizados.

El uso de las resinas fenólicas para descontaminación de cesio fué posteriormente estudiado y empleado en el Oak Ridge National Laboratory (Tennessee, USA). Higgings (75) emplea Duolite C-3 en su sistema de intercambio iónico en continuo, logrando factores de descontaminación superiores a  $10^4$  para el cesio y superiores a  $10^3$  para el estroncio y las tierras raras. Roberts y Holcomb (109) emplearon Duolite C-3, en escala de laboratorio y posteriormente (79) (80) cambiaron de las resinas fenol-sulfónicas a las carboxílico-fenólicas, con las que, como ya se ha indicado (2.2.11.), la elución se realiza con ácido nítrico. Finalmente, este proceso fué desarrollado en escala piloto (51) con Duolite CS-100, tratando  $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$ , con una duración del ciclo de carga de 2.000 volúmenes de lecho de resina, de acuerdo con su capacidad para el cesio. Para ese valor se lograron separaciones del 99,99 % para el estron-

cio y de 99,6 a 99,9 % para el cesio.

Aparte de las resinas fenólicas, discutidas hasta aquí, también se han ensayado las de poliestireno, concretamente la resina Nalcite HCR en su forma sódica (130). Se ha estudiado la separación del cesio en dicha resina en función del pH, los mejores resultados se obtuvieron a pH 10.

b) Estroncio.

Los primeros estudios sobre descontaminación de estroncio se deben a Friend (66) que utilizó Amberlite IR-120 en sus formas sodio, calcio e hidrógeno. El mejor factor de descontaminación,  $9,4 \times 10^3$ , se obtuvo con esta última. Morgan (98) utiliza directamente esta resina y continua los trabajos de Friend estudiando la separación del estroncio con respecto a la dureza debida al calcio en función del caudal, de la longitud de las columnas, del tamaño de grano de la resina, de la temperatura y del pH.

Swope, en cambio, utiliza Nalcite HCR en su forma sódica (130) y estudia la separación de estroncio en función del pH y de la fuerza iónica de la solución.

Las resinas catiónicas fuertes a base de poliestireno se aplican ya industrialmente para la descontaminación del estroncio de los residuos. Por ejemplo en Bélgica (146), y en Noruega (67). En la planta que los noruegos tienen en Kjeller se utiliza la resina Dowex 50, completando un proceso de floculación con sulfato de aluminio. El factor de descontaminación total para el estroncio es de 99,9 % (88,8 en el cambio de ión y 11,1 en la floculación).

La resina catiónica fuerte de tipo fenólico más utilizada es la Duolite C-3 (75) (109), con la que se han conseguido factores de descontaminación para el estroncio superiores a 1.000.

Las resinas catiónicas débiles ensayadas han sido fenólicas o acrílicas. Después de los estudios de laboratorio con Duolite CS-100 (109) (80) (79), en los que se demostró la posibilidad de separar el 99,9 % del estroncio, el proceso se probó en escala piloto (51) con buenos resultados.

Por último es interesante destacar el uso que también se ha hecho de las resinas acrílicas, concretamente de la Amberlite IRC-50 (108) (81).

c) Iodo.

En 1.951, Rohde y Settle (114) estudian la descontaminación de  $^{131}\text{I}$  mediante resinas aniónicas, empleando Nalcite WBR (resina aniónica débil, equivalente a Dowex 3) y Nalcite SAR (resina aniónica fuerte, equivalente a Dowex 2), en sus formas  $\text{OH}^-$ . Los mejores resultados fueron conseguidos con la resina fuerte.

Friend (66) logra una separación de  $^{131}\text{I}$  del 99,81 % utilizando un lecho mixto de Amberlite IR-120, en forma  $\text{H}^+$ , y Amberlite IRA-400 en forma  $\text{OH}^-$ . Previamente comparó las eficacias respectivas de las formas Cl y OH de la resina aniónica, resultando más adecuada la forma  $\text{OH}^-$ . También ha sido estudiada la separación de  $^{131}\text{I}$  en un lecho mixto de resinas Amberlite catiónica y aniónica, por la técnica de mezcla y agitación de la resina con la solución de parti-

da (92).

d) Mezcla de productos de fisión.

Los primeros trabajos sobre descontaminación de productos de fisión mediante intercambio iónico emplearon resina catiónica solamente (39) (40) (136), concretamente Dowex 50, y se observó que aparecían Cs y Ru en el efluente.

Ayres fué el primero en emplear resinas catiónica y aniónica, bien separadamente, bien en lecho mixto, ya que los productos de fisión pueden presentarse en formas catiónica, aniónica, anfótera o no iónica.

A partir de sus trabajos (39) (40) puede decirse que siempre se han utilizado los dos tipos de resina.

2.2.13. Equipo y técnicas.

La operación de intercambio iónico se realiza normalmente en columnas. La alimentación pasa continuamente a través de un lecho fijo de resina hasta completar el ciclo de carga. Una vez terminado éste comienza el de elución, mucho más corto. Sin embargo, cuando la demanda de efluente es continua se trabaja con dos o más columnas, unas en ciclo de carga y otras en ciclo de elución. Esta técnica de trabajo puede considerarse como convencional.

Una forma de conseguir el suministro continuo de efluente, pero con gran reducción de equipo es mediante la técnica de intercambio iónico continuo, desarrollada por Higgins (77) (73) y por Walter (148).



La idea desarrollada por Higgins se realiza en el llamado "contactor Higgins" y puede considerarse como una serie de lechos fijos conectados por sus extremos en un circuito cerrado. La resina y la alimentación fluyen intermitentemente de forma alternada. Cada sección en el circuito tiene la dimensión adecuada para el ciclo de carga, de lavado, de separación, de elución y de lavado final. Durante el período de circulación de la alimentación, normalmente varios minutos, el lecho de resina queda encerrado y opera como un lecho fijo. Durante el período de circulación de la resina, normalmente unos segundos, la resina se desplaza, como un lecho denso, alrededor del circuito en pequeños saltos mediante impulsos hidráulicos cortos e instantáneos.

El contactor Higgins ha sido usado en la descontaminación de residuos. Por ejemplo, en el llamado proceso Diban (76), o en la recuperación de cesio a partir de soluciones residuales alcalinas (75).

Puede resultar de interés mencionar, por último, una técnica poco utilizada, pero que su autor Lacy (92) (93), considera como uno de los métodos más simples de descontaminación de residuos. Consiste en mezclar la solución residual con la resina y agitar la mezcla durante un tiempo establecido. Después se realiza la separación sólido-líquido. Con 2.700 ppm de una mezcla de resinas catiónica y aniónica se ha logrado una separación de más del 99 % de los productos de fisión (93). Lacy (91) ha utilizado también esta téc-

nica con cambiadores naturales a base de arcillas. El método se aplica igualmente en el Lawrence Radiation Laboratory (89).

Con el mismo principio se ha instalado en Harwell (Inglaterra) una planta de descontaminación utilizando el mineral vermiculita como cambiador y trabajando con una centrífuga (53).

Esta planta es la consecuencia de trabajos previos (57) (52) sobre el empleo de vermiculita mediante la técnica convencional de columnas, y en los que se estudia el uso de la centrífuga como solución al problema que presentan las columnas.

Los inconvenientes que presentan las columnas con lecho de vermiculita son (53):

a) Que son necesarias grandes columnas para obtener el caudal requerido para mantener un tiempo de contacto largo, imprescindible para un intercambio iónico eficaz.

b) Que cada columna contiene una gran cantidad de vermiculita que se convierte pronto en un peligro de radiación, necesitando blindaje.

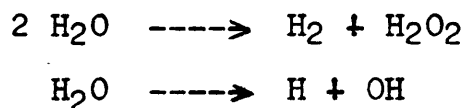
c) Que el vaciado de las columnas cuando la vermiculita está cargada es una operación muy difícil. El único método aceptable para conseguirlo sin riesgo es la fluidización, pero el volumen descargado se aumenta al doble por el agua necesaria para desplazar el lecho.

La centrífuga empleada es de tipo cesta, con una capa

de vermiculita sobre las paredes. La alimentación se pasa a través de esta capa por acción de la fuerza centrífuga. Una vez agotada la vermiculita se separa mediante un raspador y se envasa en recipientes blindados. Se han obtenido caudales mucho más altos que con las columnas, 40 volúmenes de lecho por hora frente a 1,5, sin que disminuyan apreciablemente los factores de descontaminación. La planta tiene una capacidad de  $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$ .

#### 2.2.14. Comportamiento frente a la radiación.

Los cambiadores de iones empleados en la industria nuclear están expuestos a radiación beta y gamma. Los efectos de la radiación en un proceso de intercambio iónico pueden ser sobre el cambiador mismo o sobre la solución acuosa, con formación de radicales libres por descomposición radiolítica (126). Esta descomposición radiolítica puede definirse mediante dos reacciones básicas (101):



La formación de estos productos de descomposición supone la evolución de gas en las columnas, y así una columna conteniendo una cantidad de radiactividad beta considerable, mantenida sin flujo durante varias horas, puede llegar a quedar bloqueada por el gas generado.

Los efectos de la radiación sobre la resina se manifiestan en pérdida de capacidad (tanto como capacidad total o

como capacidad debida a los grupos ácidos fuertes) y en variación del grado de reticulación (normalmente disminución, aunque algunos autores indican aumento).

Los primeros ensayos para valorar los efectos de la radiación se realizaron irradiando un sistema estático de resina-solución (116) (74) (150) (63). Parker y col. (101) resumieron en 1.956 los resultados de esos primeros ensayos, que aparecen reproducidos en la Tabla V, para la pérdida de capacidad, expresada en porcentaje, frente a una irradiación de  $3,8 \times 10^8$  roentgens, que corresponde a una energía absorbida de 1 watio-hora por gramo de resina seca.

De los datos de la Tabla V se deduce inmediatamente que las resinas más resistentes son las catiónicas fuertes con base de poliestireno. Las diferencias en los valores de pérdida de capacidad para resinas similares han sido atribuídas a diferencias en el grado de reticulación (150).

Después de la revisión de Parker y col. pueden encontrarse nuevos estudios en la bibliografía (102) (100) (145) (19) (115) (153), en los que la atención se centra en el segundo efecto, esto es, en lo que se refiere al grado de reticulación. Efectivamente, como ya se ha dicho, los resultados son contradictorios, ya que se han observado tanto aumento como disminución del grado de reticulación. Un aumento del grado de reticulación supone una disminución en la retención de agua, y viceversa. En la Tabla VI se resumen los resultados.

TABLA V - EFECTO DE LA RADIACION SOBRE ALGUNAS RESINAS SINTETICAS (149).

Resina	Tipo	Pérdida de capacidad en %
Dowex 50	Catiónica Fuerte de Poliestireno.	10 - 23
Nalcite HCR		8
Amberlite IR-120		9 - 12
Permutit Q		2
Dowex 30		1
Amberlite IR-105		1
Amberlite IR-112		12
Amberlite IRC-50	Catiónica Débil (Carboxílica)	100
Permutit H-70		100
Dowex 1	Aniónica Fuerte de Poliestireno.	40 - 44
Nalcite SAR		37
Permutit S-2		38
Amberlite IRA-400		42
Amberlite IRA-410		40
Nalcite WBR	Aniónica Débil	20
Amberlite XE-58		20
Dowex 3		19
Amberlite IR-4B		13
Amberlite IR-45		53
Permutit Deacidite		3

TABLA VI - EFECTO DE LA RADIACION EN EL GRADO DE RETICULACION.

Resina	Dosis, rads.	Efecto	Referencia.
Dowex 50	$0,28 \times 10^9$	Aumento del 80 %	(115)
	$0,44 \times 10^9$	Aumento	(145)
	$0,75 \times 10^9$	Disminución del 4 %	(153)
Amberlite IR-120	$0,22 \times 10^9$	Disminución del 40 %	(63)

Yee y Davis (153) han señalado que la exposición prolongada de resina Dowex 50 en forma  $H^+$  a radiación gamma en un sistema dinámico causó cambios más drásticos en las propiedades físicas y químicas del material de los que habían sido publicados por otros investigadores para dosis análogas pero en un sistema estático. Después de una dosis de  $0,75 \times 10^9$  rads en un sistema dinámico la pérdida de capacidad fué de 20 a 25 % por watio-hora por gramo de resina, comparado con el 4 % (145) y el 10 a 20 % (74) para un sistema estático.

Los cambiadores inorgánicos son más resistentes a la radiación. Efectivamente, Nater (100) sometió cinco cambiadores orgánicos y dos inorgánicos a irradiación en un reactor. Las pérdidas de capacidad para los orgánicos fueron análogas en naturaleza, aunque no en magnitud, a las encontradas para irradiación beta-gamma. Para los cambiadores inorgánicos no se apreció ningún daño hasta dosis de  $1,9 \times 10^9$  rads.

Debe resumirse advirtiéndose que las dosis de irradiación estudiadas son muy improbables de ser alcanzadas en la descontaminación de residuos de bajo nivel de radiactividad, y que el empleo de los nuevos cambiadores inorgánicos sintéticos, más resistentes a la irradiación, está indicado en aquellos casos en que puedan alcanzarse dosis elevadas.

## 2.2.15. Efecto de la presencia de detergentes.

En las instalaciones nucleares, donde se requiere un alto grado de limpieza y descontaminación (de ropas, de equipo, etc.), el empleo de detergentes se encuentra muy por encima del nivel normal de aplicación. La gama de detergentes usados es muy amplia. Uno muy utilizado en el campo nuclear es el llamado comercialmente "Versene", sal disódica dihidratada del ácido etilendiaminatetraacético. En Los Alamos y en Knolls Atomic Power Laboratory el detergente usado es "Igepal", óxido de etileno polimerizado (121).

Los detergentes tienen un efecto perjudicial en el tratamiento de LLW (40). Por dos razones fundamentales: por formación de espuma y por la presencia de sustancias complejantes que algunas veces intervienen en su composición.

La presencia de detergentes es también perjudicial en el caso de emplear el intercambio iónico, y su influencia fué estudiada desde el comienzo de la aplicación del intercambio iónico a la descontaminación de LLW (40).

Brooksbank y col. (51) han indicado que la presencia de hexametáfosfato (que es un componente típico de muchos detergentes en polvo) tenía un efecto perjudicial en el proceso (de coprecipitación - cambio de ión con la resina carboxílico-fenólica Duolite CS-100), que resultaba en un punto de ruptura prematuro para los productos de fisión, o lo que es lo mismo en la disminución del ciclo de carga.



Otros autores, como Trofimov (144), llegan a afirmar que han demostrado que la presencia de detergentes no evita la descontaminación mediante un proceso de coagulación - cambio de ión. Sin embargo una afirmación tan rotunda llega a extrañar cuando en el mismo trabajo se estudia la eliminación previa de los detergentes.

Ante los problemas presentados por el uso intensivo de detergentes, la investigación que se realiza para minimizarlos está orientada en los siguientes caminos:

- a) determinación del tipo de detergente empleado
- b) determinación cualitativa, y en su caso cuantitativa, de una concentración umbral no perjudicial
- c) búsqueda de nuevos detergentes menos perjudiciales
- d) posibilidad de disminución de cantidades empleadas, y
- e) eliminación previa de los detergentes al proceso de descontaminación.

Este último es el camino más inmediato, pero es evidente que se deben intensificar los esfuerzos en las tendencias c) y d).

La eliminación previa se ha realizado hasta la fecha mediante:

- a) oxidación biológica (14), la aplicación de este método aconseja el uso de detergentes más fácilmente biodegradables, llamados "blandos";

- b) filtración a través de carbón activo (144) (14);
- c) aireación en presencia de alta concentración salina (14);
- d) cloración (14);
- e) oxidación con ozono (87).

Muchos detergentes en polvo contienen fosfatos bien como tripolifosfato, como pirofosfato tetrasódico o como compuestos polimerizados como el hexametafosfato sódico. La eliminación de estos fosfatos previamente al proceso de descontaminación se ha realizado con éxito mediante precipitación con sales de calcio (144) (51), mediante un proceso de coagulación (42), o mediante filtración a través de un lecho de alúmina (152). En este último caso no se conoce si la eliminación se logra por adsorción, cambio iónico o incluso precipitación.

Estos tratamientos previos pueden eliminar los agentes tensoactivos y disminuir el efecto de los agentes complejantes presentes en la mayoría de los detergentes sintéticos.

#### 2.2.16. Aplicaciones industriales.

La aplicación a escala industrial -o al menos de planta piloto- del intercambio iónico en la descontaminación de residuos radiactivos no se ha llevado a cabo hasta los últimos años. En efecto, Amphlett en 1.961 afirmaba que "aparte de una aplicación rusa, las resinas cambiadoras de iones no han sido usadas a escala industrial para el tratamiento

de residuos de radiactividad baja, prefiriéndose mejor los métodos químicos, combinados en algunos casos con el empleo de cambiadores naturales. Sin embargo se ha hecho un uso extensivo de equipos con lechos mixtos o separados para el tratamiento de agua en proyectos nucleares, por ejemplo para el agua empleada en el circuito de refrigeración de los reactores, para la purificación del agua en las piscinas de refrigeración en las que los elementos combustibles irradiados son almacenados antes de su reproceso, y en la purificación del agua de refrigeración de unidades de irradiación gamma conteniendo fuentes intensamente radiactivas" (5).

Así, hasta 1.964, todos los reactores de potencia norteamericanos, con la excepción del reactor instalado en Rowe, Mass. por la Yankee Atomic Electric Co., utilizaban resinas cambiadoras de iones para la purificación del agua (125) (95).

Sin embargo, los mejores factores de descontaminación que se obtienen mediante intercambio iónico parece que hace desplazar a los métodos químicos, o, al menos, aconsejan su utilización a continuación de aquéllos. Y así, actualmente, se cuenta en todo el mundo con plantas industriales para el tratamiento de los residuos mediante resinas cambiadoras. Puede afirmarse que los centros más modernos instalan ya, directamente, estaciones de descontaminación por intercambio iónico. En la Tabla VII se resumen las plantas industriales en funcionamiento. En esta Tabla no se han incluido algunas realizaciones a escala de planta piloto por haber

TABLA VII - PLANTAS DE DESCONTAMINACION DE LLW MEDIANTE INTERCAMBIO IONICO.

CENTRO	País	Técnica	Resina	Capacidad, m <sup>3</sup> /h.	Referencia
Argonne Nat. Laboratory .....	USA	Lecho catiónico	Nalcite HCR-H <sup>+</sup>	1,5	(124)(61)(139)
Los Alamos Scientific Laboratory	USA	Lecho catiónico	Nalcite HCR-H <sup>+</sup>	57	(124)(61)
Hahn-Meitner Institute, Berlín .	Alemania	Lecho catiónico	Permutit RS	-	(94)
Junta de Energía Nuclear. Planta "CIES". .....	España	Lechos separados.	Dowex 50W Dowex 21K	0,6	(96)
Harwell .....	Inglaterra	Lechos separados	ZK 225, DA.M	2,3	(54)(56)
Karlsruhe .....	Alemania	Lechos separados Lecho mixto	-	3	(86)
Kjeller .....	Noruega	Lechos separados.	Dowex 50W Dowex 21K	-	(67)
Knolls Atomic Power Laboratory .	USA	Lecho mixto	-	-	(124)
Mol .....	Bélgica	Lecho catiónico	-	-	(146)
Moscú .....	Rusia	Lechos separados	-	-	(49)(147)(144)
Savannah River Plant .....	USA	Lecho catiónico	Linde AW-500 o DeCalso	-	(68)
Tokai .....	Japón	Lecho mixto	Diaion SK-1 Diaion SA-100	1	(151)(129)
Vitro Corp. Of America .....	USA	Lechos separados	-	-	(20)

sido solamente experimentales, como por ejemplo la planta piloto instalada en el Oak Ridge National Laboratory para el estudio de la aplicación de la resina fenólica Duolite CS-100 (85).

### CAPITULO 3.

#### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

## I N D I C E

### 3.1. METODOS ANALITICOS.

#### 3.1.1. Métodos radioquímicos.

- 3.1.1.01. Radiactividad  $\beta$  total.
- 3.1.1.02. Radiactividad  $\gamma$  total.
- 3.1.1.03.  $^{90}\text{Sr}$ . Método de coprecipitación con hierro.
- 3.1.1.04.  $^{137}\text{Cs}$ . Método del cloroestannato.
- 3.1.1.05.  $^{106}\text{Ru}$ . Determinación como metal.
- 3.1.1.06.  $^{95}\text{Zr}$ -  $^{95}\text{Nb}$ . Método del ácido man-délico.
- 3.1.1.07.  $^{144}\text{Ce}$ . Determinación como oxalato.
- 3.1.1.08.  $^{131}\text{I}$ . Determinación como yoduro de plata.
- 3.1.1.09.  $^{60}\text{Co}$ . Determinación como  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .
- 3.1.1.10.  $^{125}\text{Sb}$ . Extracción con iso-butil-carbinol.
- 3.1.1.11. Radiactividad debida al conjunto de tierras raras.
- 3.1.1.12. Reactivos empleados en los métodos radioquímicos.

#### 3.1.2. Métodos químicos.

- 3.1.2.01. Dureza debida al calcio.
- 3.1.2.02. Dureza total.
- 3.1.2.03. Alcalinidad.
- 3.1.2.04.  $\text{CO}_2$  disuelto.
- 3.1.2.05. Contenido en sólidos.
- 3.1.2.06. Fosfatos.
- 3.1.2.07. Sulfatos.
- 3.1.2.08. Cloruros.

... / ...

3.1.2.09. Nitratos.

3.1.2.10. Hierro.

3.1.2.11. Cobre.

3.1.3. Métodos especiales.

3.1.3.1. Determinación de la capacidad de la resina catiónica.

3.1.3.2. Determinación de la capacidad de la resina aniónica.

3.1.3.3. Control del pH.

3.1.3.4. Control de la conductividad específica.

3.1.3.5. Medida de la turbidez.

3.1.3.6. Determinación del potencial Zeta.

3.2. APARATOS.

3.2.1. Ensayos de coagulación.

3.2.2. Columnas.

3.2.3. Filtro.

3.3. PRODUCTOS.

3.2.1. Resinas.

3.2.2. Carbón activo.



### 3.1. MÉTODOS ANALÍTICOS.

#### 3.1.1. Métodos radioquímicos.

Son los métodos seguidos para la determinación cuantitativa de

- Radiactividad  $\beta$  total.
- Radiactividad  $\gamma$  total.
- $^{90}\text{Sr}$ .
- $^{137}\text{Cs}$ .
- $^{106}\text{Ru}$ .
- $^{95}\text{Zr}$ -  $^{95}\text{Nb}$ .
- $^{144}\text{Ce}$ .
- $^{131}\text{I}$ .
- $^{60}\text{Co}$ .
- $^{125}\text{Sb}$ .
- Radiactividad debida al conjunto de tierras raras.

En general son métodos modificados de los descritos en el "ORNL Master Analytical Manual" (6). Cuando no se ha aplicado ninguna modificación se remite a dicha referencia.

El equipo empleado es el normal en un laboratorio de análisis. Todas las precipitaciones, los lavados y las separaciones sólido-líquido intermedias se realizaron en tubos de centrífuga de 50 ml, o de vidrio Pyrex, de "lusteroid" cuando se utiliza ácido fluorhídrico. Los pre-

precipitados finales se filtraron sobre papel de filtro Whatman núm. 40 de 2 cm  $\varnothing$  en un embudo "Hirsch". Los precipitados finales se lavaron con agua, alcohol etílico de 95 %, y éter etílico absoluto, por este orden, salvo indicación en contra.

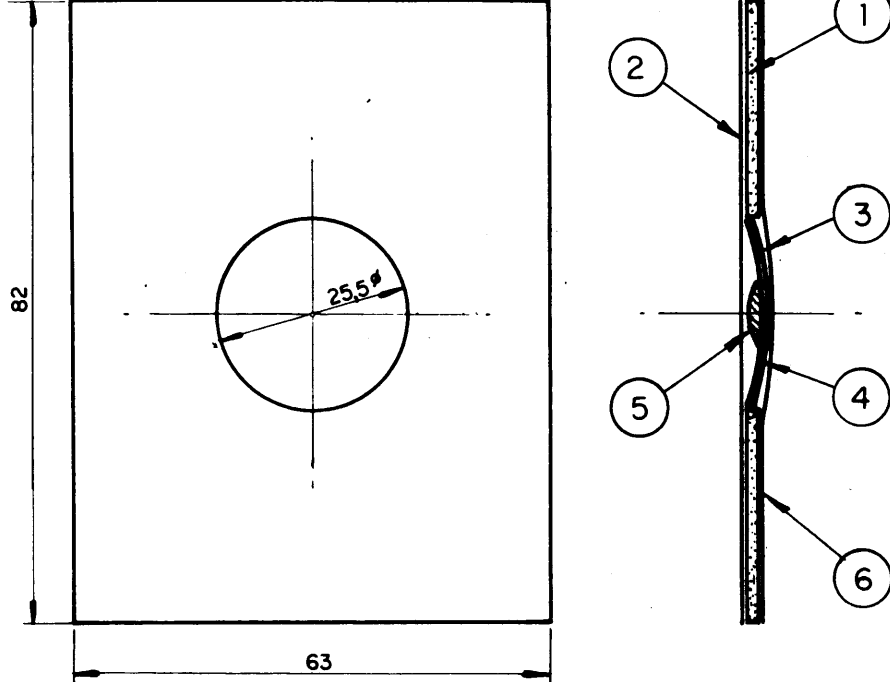
Para el recuento de partículas  $\beta$  se utilizó un contador proporcional "Sharp-Low Beta High Efficiency", trabajando a 1100 V con una mezcla de 99,05 % de helio y 0,95 % de iso-butano. El fondo era de 3 a 4 cpm.

Para el recuento, o para la realización de espectros de radiación  $\gamma$ , se empleó un analizador de 256 canales, con cristal de centelleo.

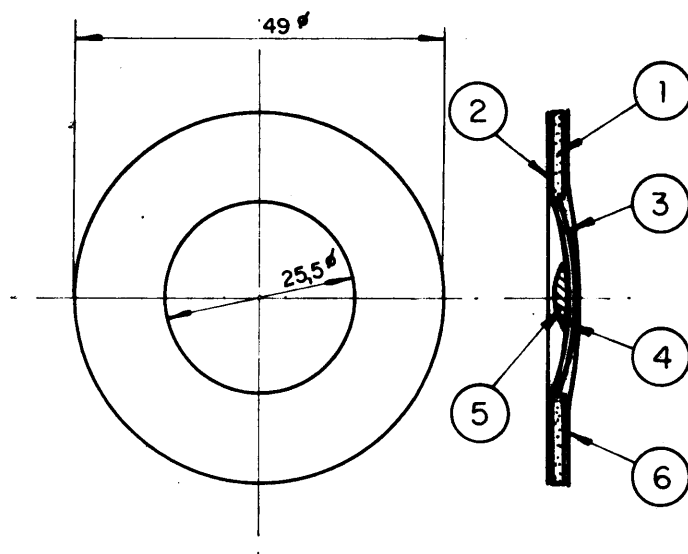
Las planchetas para el recuento se prepararon con arreglo a lo descrito en la figura 2.

Debido al gran número de determinaciones a realizar en cada muestra (tanto radioquímicas como inactivas), las muestras eran de 2.000 ml.

Las determinaciones se realizaron por duplicado. Los cálculos se hicieron en la forma habitual de las determinaciones radioquímicas. A continuación se da un ejemplo de cálculo. Se trataba de la determinación de  $^{90}\text{Sr}$ . Cada alícuota (denominadas I y II) era de 100 ml. Se agregaron 2 ml de portador de 12,2 mg/ml. El tiempo de recuento fué de 10 min y el fondo era de 4 cpm.



a) Plancheta para recuento  $\gamma$



b) Plancheta para recuento  $\beta$

- 1 Soporte de cartón
- 2 Película de celofán
- 3 Vidrio de reloj de 25  $\phi$
- 4 Papel de filtro "Whatman" n°40 de 20  $\phi$
- 5 Precipitado seco
- 6 Cinta adhesiva de celofán para sujetar el conjunto

FIG.2. -PREPARACION DE PLANCHETA PARA RECuento

TABLA VIII - EJEMPLO DE CALCULO PARA LA DETERMINACION DE UN EMISOR  $\beta$  ( $^{90}\text{Sr}$ )

	Alicuota I	Alicuota II
1. Portador agregado .....	2 ml x 12,2 mg/ml = 24,4 mg	2 ml x 12,2 mg/ml = 24,4
2. Peso neto del ppdo. final ( $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	15,6 mg	13,0 mg
3. Rendimiento .....	$\frac{15,6 \times 100}{24,4} = 63,93 \%$	$\frac{13,0 \times 100}{24,4} = 53,28 \%$
4. Cuentas totales .....	1559	1202
5. Cpm .....	$1559/10 = 156$	$1202/10 = 120$
6. Cuentas corregidas de fondo .....	$156 - 4 = 152$	$120 - 4 = 116$
7. Cuentas corregidas por rendimiento ...	$\frac{152 \times 100}{63,93} = 238 \text{ cpm}$	$\frac{116 \times 100}{53,28} = 218 \text{ cpm}$
8. Radiactividad específica en cpm/ml....	$\frac{238 \text{ cpm}}{100 \text{ ml}} = 2,38$	$\frac{218 \text{ cpm}}{100 \text{ ml}} = 2,18$
9. Radiactividad específica media en cpm/ml .....	$\frac{238 + 218}{2} = 228 \text{ cpm/ml}$	
10. Eficacia del contador para $^{90}\text{Sr}$ .....	20 %	
11. Radiactividad específica en dpm/ml ...	$\frac{2,28 \times 100}{20} = 11,4 \text{ dpm/ml}$	
12. Radiactividad específica en $\mu\text{C/ml}$ ...	$11,4 \text{ dpm/ml} \times 4,5 \times 10^{-7} \mu\text{C/dpm} = 5 \times 10^{-6} \mu\text{C/ml}$	

3.1.1.01. Radiactividad  $\beta$  total.

Se pipetea 1 ml de muestra sobre vidrio de reloj de 25 mm  $\varnothing$ . Se seca completamente bajo lámpara de infrarrojo. Se monta la plancheta y se cuenta.

3.1.1.02. Radiactividad  $\gamma$  total.

Se pipetea 1 ml de muestra en tubo pequeño de ensayo. Se cuenta en contador  $\gamma$ .

3.1.1.03.  $^{90}\text{Sr}$ . Método de coprecipitación con hierro.

1. A un vaso de 800 ml añadir 2 ml de portador de 12,2 mg/ml y 5 gotas de solución de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  de 1 g/ml. Añadir la muestra, cuya cantidad estará de acuerdo con la radiactividad específica estimada (para este trabajo normalmente 100 ml). Se diluye hasta aproximadamente 500 ml con agua. Se añaden algunas gotas de HCl conc., para mantener el hierro en solución. Se calienta hasta ebullición.

2. Añadir NaOH 19 M hasta pH 8-10. Añadir aproximadamente 30 ml de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  2M.

3. Decantar. Se descarga la solución. Se centrifuga. Se lava con agua para separar el exceso de NaOH.

4. Se añaden algunos mililitros de  $\text{HNO}_3$  90 % para disolver el ppdo. de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Se enfría en baño de agua fría. Se centrifuga para separar el ppdo. de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . El  $\text{HNO}_3$  fumante separa el Sr de todos los productos de fisión. El

ppdo. es blanco y muy fino.

5. Lavar el ppdo. con acetona (Sr insoluble, Ca soluble). Secar para eliminar el exceso de acetona, antes de añadir 1 ml de agua para disolver el ppdo.

6. Precipitar de nuevo con  $\text{HNO}_3$  90 %. Decantar en baño de agua fría.

7. Centrifugar. Lavar con acetona. Secar. Disolver en aproximadamente 10 ml de agua.

8. Se añaden 10 gotas de reactivo de hierro coprecipitante. Precipitar con 6 gotas de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Centrifugar.

9. Se filtra sobre papel Whatman núm. 541 en tubo limpio de centrífuga. Lavar con agua. Mediante esta precipitación se separa el  $^{90}\text{Y}$ .

10. Agregar de 3 a 5 ml de oxalato amónico para precipitar el  $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Agitar. Centrifugar. Lavar con agua para separar el exceso de oxalato.

11. Filtrar sobre filtro tarado. Lavar. Pesar. Montar la plancheta y contar utilizando un absorbedor para eliminar las cuentas debidas a  $^{89}\text{Sr}$ , emisor  $\beta$  de mayor energía (1,463 meV).

#### 3.1.1.04. $^{137}\text{Cs}$ . Método del cloroestannato.

1. A un tubo de centrífuga de 50 ml añadir la muestra (no más de 5 ml) y 2 ml de portador de cesio.

2. Evaporar a sequedad. Enfriar. Añadir aproximadamente 30 ml de una solución 1:2 HCl - Alcohol etílico. Agitar. Calentar nuevamente. Poner en baño de agua fría. Centrifugar. Decantar la solución en otro tubo de centrífuga. Descargar el precipitado.

3. Añadir una gota de solución de reactivo coprecipitante de Ru.

4. Se calienta suavemente. Se añaden aproximadamente 3 ml de solución de cloruro estánnico. Enfriar en baño de hielo. Una vez formado el ppdo. centrifugar y descargar la solución. Se lava el ppdo. con aproximadamente 20 ml de la solución clorhídrico-alcohol, citada en 2. Centrifugar. Descargar la solución. Disolver el ppdo. en la cantidad mínima de agua (aproximadamente 1 ml).

5. Añadir aproximadamente 30 ml de la solución clorhídrico-alcohol y solución de  $\text{SnCl}_4$  para precipitar. Repetir la etapa 4 por lo menos dos veces.

6. Filtrar sobre papel de filtro tarado, pesar, montar y contar  $\gamma$ . Para lavar el ppdo. no usar agua (ya que es soluble), sino una solución alcohólica del 40 % de HCl. Después lavar con alcohol y éter (como de costumbre) pero secar, además, en estufa.

#### 3.1.1.05. $^{106}\text{Ru}$ . Determinación como metal.

1. Añadir a un vaso de 800 ml 2 ml de portador de rutenio (cloruro de rutenio de 12-13 mg/ml) y 1 ml de una solución de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  de 1 g/ml.

2. Se añade la muestra de acuerdo con la concentración estimada. Se diluye con agua destilada. Añadir aproximadamente 2 ml de HCl conc. Calentar hasta casi ebullición.

3. Añadir solución de NaOH 19 M hasta pH 8-10. Decantar.

4. Descargar la solución y recoger el ppdo. en tubo de centrifuga. Descargar la solución.

5. Añadir aproximadamente 2 ml de NaOH 19M, 3 ml de agua y calentar al baño María; añadir aproximadamente 4 g de  $\text{KIO}_4$  y aproximadamente 1 ml de NaOCl, para oxidar el rutenio a rutenato y perrutenato. Enfriar.

6. Añadir aproximadamente 2 ml de reactivo coprecipitante de Zr. Centrifugar. Pasar la solución a un nuevo tubo de centrifuga. Descargar el ppdo. Añadir 2-3 ml de alcohol etílico. Calentar cuidadosamente al baño María hasta que comience la ebullición. Decantar el ppdo. negro de  $\text{RuO}_2$  formado por la precipitación con alcohol. Enfriar. Se centrifuga.

7. Se lava el ppdo. con solución 1M de NaOH.

8. Disolver el ppdo. con 2 ml de HCl 6M y se calienta al baño María. Se añade un poco de agua.

9. Se añaden virutas de Mg para reducir a Ru metal. Añadir HCl conc. para eliminar el exceso de Mg, esta adición debe hacerse cuidadosamente ya que la reacción Mg-HCl es violenta; puede incluso ser necesario enfriar.



10. Filtrar sobre papel de filtro tarado, lavar, pesar, montar y contar  $\phi$  utilizando un absorbedor de plástico de 2 mm para eliminar las cuentas debidas al  $^{103}\text{Ru}$ .

3.1.1.06.  $^{95}\text{Zr}$  -  $^{95}\text{Nb}$ . Método del ácido mandélico.

1. En un tubo de centrifuga de "lusteroid" de 50 ml añadir 1 ml de portador de circonio, la muestra y diluir hasta 10 ml. Agregar  $\text{HNO}_3$  hasta hacer la solución 4-5 M en  $\text{HNO}_3$ . Añadir 4-5 gotas de reactivo coprecipitante de La, agitar y añadir 2 ml de HF, agitar y centrifugar. Se añade una segunda porción de reactivo coprecipitante de La, se agita y centrifuga. Se decanta la solución en otro tubo de lusteroid.

2. Se añaden a la solución 2 ml de solución de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  de 50 mg/ml, se agita y digiere durante 2 min. Se centrifuga y se descarga la solución.

3. Añadir al ppdo. 2 ml de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  sat., agitar para mantener en suspensión todo el ppdo., mantener la agitación al añadir 1 ml de  $\text{HNO}_3$  conc., agitar, esperar algunos segundos, añadir 5 ml de agua y agitar hasta disolver completamente el ppdo.

4. Añadir 1 ml de HF conc. y repetir las etapas 2 y 3.

5. Agregar 1 ml de HF conc. y repetir la etapa 2.

6. Añadir al ppdo. 2 ml de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  sat., agitar para mantener todo el ppdo. en suspensión, seguir agitando al añadir

3 ml de HCl conc., agitar, añadir 5 ml de agua y agitar hasta disolver. Añadir 1 gota de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc., agitar y centrifugar. Pasar la solución a un tubo de vidrio pyrex limpio.

7. Agregar con agitación NaOH 6M hasta hacer la solución alcalina. Centrifugar y descargar la solución. Se lava el ppdo. con agua, se centrifuga y se descarga la solución de lavado.

8. Disolver el ppdo. con 3 ml de HCl conc. y 5 ml de agua. Calentar al baño María y agregar 10 ml de solución saturada de ácido mandélico. Agitar y calentar al baño María durante aproximadamente 20 min. Centrifugar y descargar la solución. Añadir 15 ml de ácido mandélico al 5 %, agitar, calentar y filtrar sobre filtro tarado. Lavar con solución de ácido mandélico. Después con alcohol, por fin con éter. Pesar. Montar. Contar 3 .

3.1.1.07.  $^{144}\text{Ce}$ . Determinación como oxalato.

Se aplicó el método 2 21181 del "ORNL Master Analytical Manual" (17).

3.1.1.08.  $^{131}\text{I}$ . Determinación como yoduro de plata.

Se aplicó el método 2 21391 del "ORNL Master Analytical Manual" (18).

3.1.1.09.  $^{60}\text{Co}$ . Determinación como  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Se aplicó el método 2 21221 del "ORNL Master Analytical

Manual" (19).

3.1.1.10.  $^{125}\text{Sb}$ . Extracción con iso-butil-carbinol.

Se aplicó el método 2 21041 del "ORNL Master Analytical Manual" (20).

3.1.1.11. Radiactividad debida al conjunto de tierras raras.

Se aplicó el método 2 21193 del "ORNL Master Analytical Manual" (21).

3.1.1.12. Reactivos empleados en los métodos radioquímicos.

A continuación se dan los métodos de preparación de los reactivos especiales utilizados en los métodos radioquímicos. Las valoraciones de las soluciones de portadores deben hacerse por triplicado.

Se entiende por "placa filtrante preparada" la que previamente ha sufrido los lavados y la desecación a que posteriormente será sometida con el precipitado.

1) Portador de Sr. Se prepara disolviendo 24 g de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  en un litro de agua destilada.

Valoración. Se pipeteen 5 ml de la solución de portador en un vaso y se añaden aproximadamente 30 ml de agua. Se añaden 5 ml de solución saturada de ácido oxálico y se calienta hasta casi ebullición. Se añaden gota a gota 2 ml de  $\text{NH}_4(\text{OH})$  agitando. Se deja decantar en un baño de hielo du-

rante aproximadamente 10 minutos. Se filtra sobre placa filtrante de vidrio sinterizado, tarada y preparada. Se lava tres veces con alcohol y tres veces con éter. Se seca exteriormente la placa y se coloca en un desecador a vacío. Se pesa. Se repite la desecación hasta obtener peso constante hasta 0,2 mg.

2) Portador de Cs. Se prepara disolviendo 10 g de CsCl en un litro de agua destilada.

Valoración. Se pipetea 5 ml de la solución de portador en un vaso. Se añaden 35 ml de una solución 1:2 de HCl-alcohol y se calienta a ebullición. Lentamente se añaden 15 ml de cloruro estánnico hirviendo. Se deja enfriar y se filtra sobre una placa filtrante tarada y preparada. Se lava con una solución de alcohol y HCl al 4 % y después con éter. Se seca exteriormente la placa y se coloca en un desecador (sin que contenga ninguna sustancia desecante) a vacío. Se hace vacío durante 2 min, se rompe el vacío y se hace vacío otra vez durante 5 min. Se pesa. Se repite la desecación hasta obtener constancia de peso hasta 0,2 mg.

3) Portador de Ru. Se prepara disolviendo 28 g de cloruro de rutenio en un litro de agua destilada.

Valoración. Se pipetea 5 ml de la solución de portador en un Erlenmeyer de 250 ml y se añaden 25 ml de agua y 2 ml. de HCl. Se añaden 0,4 g de Mg en polvo en pequeñas porciones, agitando después de cada adición. Se añaden unas gotas de solución de aerosol y se hierve suavemente hasta que el Ru coagula y el líquido que sobrenada queda claro e incoloro. Se añaden

10 ml de HCl y se hierve durante dos minutos. Si la solución no queda clara e incolora, se añade más Mg y se hierve. (Si la solución queda coloreada rechazar la muestra y comenzar de nuevo). Se filtra sobre placa filtrante tarada y preparada. Se lava tres veces con agua caliente, alcohol y éter y a continuación se seca como en el caso del portador de Sr.

4) Portador de Zr. Se prepara disolviendo 29 g de  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  por litro, añadiendo un poco de ácido nítrico para conseguir la disolución completa.

Valoración. Se pipetea 5 ml de la solución de portador en un vaso y se añaden 8 ml de HCl conc. y 15 ml de agua. Se añaden 25 ml de ácido mandélico y se calienta al baño María. Se filtra sobre placa filtrante previamente tarada y preparada y se lava con ácido mandélico caliente, alcohol y éter. Se seca y pesa.

5) Portador de Ce. Se prepara disolviendo 31 g de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en un litro de agua.

Valoración. Se pipetea 5 ml de la solución de portador en un vaso y se añaden 20 ml de agua. Se calienta hasta ebullición y se añaden 15 ml de ácido oxálico saturado, agitando. Enfriar en un baño de hielo durante 10 min. Filtrar sobre placa filtrante, previamente tarada y preparada, lavar con agua, alcohol y éter. Se seca en desecador (que no contenga desecante) a vacío durante dos minutos. Desconectar el vacío y eliminar los vapores de éter aplicando vacío brevemente. Se vuelve a aplicar vacío durante dos minutos adicionalmente.

nales. Pesar. Se repite hasta constancia de peso hasta 0,2 mg.

6) Portador de I. Se prepara disolviendo 13 g de KI y unos mg de  $\text{NaHCO}_3$  en un litro de agua destilada.

Valoración. Se pipetea 5 ml de la solución de portador en un vaso, se añaden aproximadamente 50 ml de agua y 1 ml de  $\text{HNO}_3$  6M y se calienta hasta casi ebullición. Se añaden 5 ml de solución 0,1 N de  $\text{AgNO}_3$  gota a gota y agitando, se deja en digestión durante aproximadamente 1 min y se filtra sobre placa filtrante tarada y preparada.

7) Portador de Co. Se prepara disolviendo 20 g de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en un litro de agua.

Valoración. Se pipetea 5 ml de la solución de portador en un vaso, se diluye a 30 ml y se añaden 25 ml de solución de nitrito sódico, agitando. Dejar en digestión durante 15 min y filtrar a continuación sobre placa filtrante tarada y preparada previamente, lavar con solución de nitrito sódico, con dos porciones de 5 ml cada una de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  al 2 % y por fin con alcohol y éter. Limpiar el exterior de la placa con papel de filtro y secar en un desecador (sin desecante) a vacío. Hacer vacío durante 2 min, romper el vacío y volver a hacer vacío durante 5 min. Pesar. Repetir la desecación hasta constancia de peso hasta 0,2 mg.

8) Portador de Sb. Se prepara disolviendo 19 g de  $\text{SbCl}_3$  en 500 ml de HCl y llevando a 1 l con agua destilada.

Valoración. Se pipetea 5 ml de la solución de portador en un tubo de centrifuga de 50 ml. Se añaden 20 ml de  $\text{HNO}_3$  conc., se hierve con agitación hasta que se forme un precipitado blanco. Se centrifuga y se desprecia la solución. Se disuelve el precipitado en 3 ml de  $\text{HCl}$  conc. Se diluye hasta aproximadamente 35 ml, se calienta a ebullición y se pasa  $\text{H}_2\text{S}$  hasta que la precipitación sea completa. Se deja en digestión durante unos minutos y se filtra sobre placa filtrante de sinterizado de vidrio y se lava, seca y pesa como en la valoración de Co.

9) Portador de La. Se prepara disolviendo 31 g de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en un litro de agua.

Valoración. Análoga a la de portador de Ce.

10) Solución de nitrato férrico. 100 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y 1 ml de  $\text{HNO}_3$  se disuelven en 100 ml de agua.

11) Solución de NaOH 19 M. Disolver 454 g de NaOH en 454 ml de agua. Filtrar sobre asbestos y guardar en frasco de plástico.

12) Solución saturada de oxalato amónico. Disolver 30 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en 1 l de agua.

13) Solución coprecipitante de Ru. Disolver 28 g de cloruro de rutenio en 1 l de agua.

14) Reactivo de cloruro estánnico. Saturar una solución de  $\text{HCl}$  conc. (1 vol) y alcohol etílico (2 vol.) con  $\text{SnCl}_4$  reactivo análisis.

- 15) Solución de hipoclorito sódico. Se disuelven 5 g de  $\text{NaOCl}$  en 100 ml de agua.
- 16) Solución coprecipitante de Zr. Disolver 29 g de  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  por litro, en presencia de un poco de ácido nítrico para conseguir la disolución completa.
- 17) Solución coprecipitante de La. Se disuelven 31 g de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en un litro de agua.
- 18) Solución de nitrato de bario. Disolver 50 g de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  en agua y diluir a 1 l.
- 19) Solución saturada de ácido bórico. Añadir aproximadamente 56 g de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  a 1 l de agua.
- 20) Solución de bromato sódico. Disolver 151 g de  $\text{NaBrO}_3$  en agua y diluir hasta 1 litro.
- 21) Solución de ácido iódico. Disolver 61,5 g de  $\text{HIO}_3$  en agua y diluir a 1 litro.
- 22) Solución saturada de ácido oxálico. Añadir 110 g de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a 1 litro de agua.
- 23) Solución de Aerosol. Se disuelve 0,1 g de Aerosol OT en agua y se diluye a 100 ml.
- 24) Solución de nitrato sódico. Se disuelven 69 g de  $\text{NaNO}_2$  en agua y se diluye a 1 litro.



### 3.1.2. Métodos químicos.

Son los métodos seguidos para la determinación cuantitativa de:

- Dureza debida al calcio.
- Dureza total.
- Alcalinidad.
- CO<sub>2</sub> disuelto.
- Contenido en sólidos (disueltos y suspendidos).
- Fosfatos.
- Sulfatos.
- Cloruros.
- Nitratos.
- Hierro.
- Cobre.

La determinación de los anteriores elementos constituye un análisis de agua y ha sido necesaria en este trabajo para comprobar la desmineralización con el proceso diseñado y para comparar el comportamiento de las especies radiactivas con las inactivas.

Salvo indicación en contra, los métodos analíticos seguidos corresponden a los descritos en el "Betz Handbook of Industrial Water Conditioning" (28), con algunas modificaciones en algunos casos y, por tanto, sólo se hace referencia aquí al fundamento de cada método.

Los resultados se han expresado en ppm. Para las tres primeras determinaciones (dureza debida al calcio, dureza

total y alcalinidad) los resultados se han expresado como ppm de  $\text{CaCO}_3$ .

#### 3.1.2.01. Dureza debida al calcio.

Se determina el calcio mediante volumetría con un agente complejante, complexona III, en presencia de un indicador sensible a los iones  $\text{Ca}^{2+}$  e insensible a los iones  $\text{Mg}^{2+}$ . El punto final ocurre cuando todos los iones  $\text{Ca}^{2+}$  están complejados y entonces el color del indicador cambia del salmón al violeta intenso (29). El indicador está formado por una mezcla de 0,2 g de murexida y 100 g de KCl, finamente pulverizado.

#### 3.1.2.02. Dureza total.

Consiste en la determinación del contenido total de Ca y Mg en la muestra. Se utiliza el agente complejante complexona III en presencia de un compuesto orgánico sensible a los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  (negro de eriocromo T). El punto final ocurre cuando todo el  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{Mg}^{2+}$  están complejados, cambiando entonces el color del indicador de rosa a azul (30).

#### 3.1.2.03. Alcalinidad.

Se determina el contenido en álcali de la muestra mediante volumetría con solución valorada de ácido sulfúrico 0,020 N. Se toman como puntos finales los de pH 8,3 (fenolftaleína) y 4,3 (naranja de metilo) (31).

#### 3.1.2.04. CO<sub>2</sub> disuelto.

La determinación se realiza mediante volumetría con solución valorada de carbonato sódico, en presencia de fenolftaleína como indicador. El dióxido de carbono reacciona con el carbonato sódico para formar bicarbonato sódico, que decolora la fenolftaleína. Un ligero exceso de carbonato sódico hace que aparezca un leve color rosa, que se toma como punto final (32).

#### 3.1.2.05. Contenido en sólidos.

El método se basa en la evaporación de una muestra a sequedad, bajo condiciones estándar, y pesada del residuo (33).

#### 3.1.2.06. Fosfatos.

La determinación se basa en la formación de ácido fosfomolibdico mediante reacción del fosfato de la muestra con molibdato sódico, y posterior reducción con cloruro estannoso, lo que produce un color azul. La determinación se realiza espectrofotométricamente a una longitud de onda de 610 m  $\mu$  (34).

#### 3.1.2.07. Sulfatos.

La determinación se basa en la precipitación del ión sulfato con cloruro de bario, en medio alcohólico y en presencia de tetrahidroxiquinona como indicador. En el momento

en que el sulfato ha sido totalmente precipitado, el exceso de bario reacciona con el indicador produciendo un cambio de color de la solución de amarillo a rosa intenso (35).

#### 3.1.2.08. Cloruros.

La determinación se realiza mediante volumetría con solución valorada de  $\text{AgNO}_3$ , usando cromato potásico como indicador (36).

#### 3.1.2.09. Nitratos.

El método se basa en el desarrollo de la coloración amarillo-ámbar producido por la reacción en medio sulfúrico de brucina con el contenido de nitratos de la muestra (37).

#### 3.1.2.10. Hierro.

La determinación se realiza por espectrofotometría (a  $510 \text{ m}\mu$ ) basada en el color rojo-anaranjado que se forma en la reacción de los iones ferroso con la orto-fenantrolina (38).

#### 3.1.2.11. Cobre.

La determinación se hace por espectrofotometría. En medio amoniacal el cobre produce con el dietilditiocarbamato sódico un complejo interno de color amarillo-pardo, fácilmente soluble en acetato de etilo, cuya absorción se mide a

### 3.1.3. Métodos especiales.

En este apartado se incluyen:

- Determinación de la capacidad de la resina catiónica.
- Determinación de la capacidad de la resina aniónica.
- Control del pH.
- Control de la conductividad específica.
- Medida de la turbidez.
- Determinación del potencial Zeta.

#### 3.1.3.1. Determinación de la capacidad de la resina catiónica.

Se toman 10 ml de la resina húmeda, después de regenerar y lavar, y se agregan a un vaso de 400 ml. Se añaden 200 ml de agua destilada y 5 g de NaCl, reactivo. La solución se valora, agitando, con solución valorada de NaOH (1 N). La capacidad de la forma  $H^+$  de la resina se calcula mediante la fórmula:

$$\text{Capacidad (forma } H^+) = \frac{\text{ml gastados de NaOH x normalidad NaOH}}{\text{ml resina húmeda}}$$

y viene expresada en meq/ml.

### 3.1.3.2. Determinación de la capacidad de la resina aniónica.

Se toman 10 ml de la resina húmeda, después de regenerar y lavar, y se agregan a un vaso de 400 ml. Se añaden 200 ml de agua destilada y 15 ml de HCl 1 N. La solución se valora, agitando, con solución valorada de NaOH (1 N). La capacidad de la forma OH<sup>-</sup> de la resina se calcula mediante la fórmula:

$$\text{Capacidad (forma OH}^{-}\text{)} = \frac{\text{ml HCl 1}\underline{\text{N}} \text{ añadidos} - \text{ml NaOH 1}\underline{\text{N}} \text{ gastados}}{\text{ml resina húmeda}}$$

y viene expresada en meq/ml.

### 3.1.3.3. Control del pH.

En todos los ensayos se controló y registró el pH continuamente, bien a la salida del lecho mixto, bien a la salida de las columnas catiónica y aniónica respectivamente, mediante pH-metros "Leeds & Northrup", registradores "Honeywell" y células para medida continua, como la representada en la figura 3.

### 3.1.3.4. Control de la conductividad específica.

La conductividad específica expresada en  $\mu\text{mhos.cm}^{-1}$  de la alimentación de los ensayos se ha medido periódicamente mediante un puente de conductividad tipo RC de la "Industrial Instruments" y una célula para medida continua tipo JD

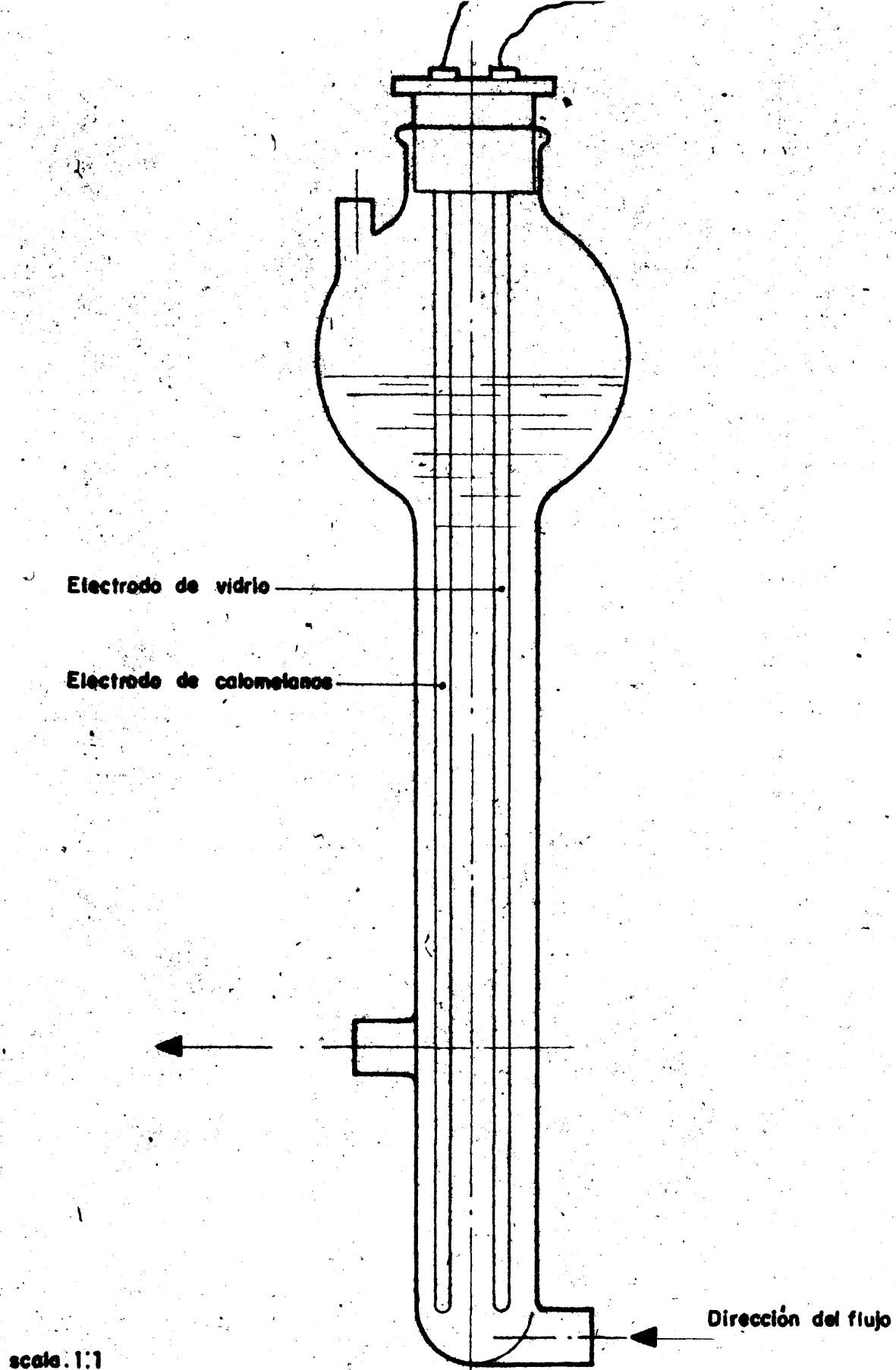


FIG.3 - CELULA PARA MEDIDA CONTINUA DE pH.

con constante  $K = 1,00$ .

La conductividad de los efluentes de las columnas de cambio de ión se ha medido y registrado continuamente mediante cuatro células para medida continua y un registrador "Honeywell". Las células eran, también, de "Industrial Instruments", dos de ellas tipo D, de constantes 0,01 y 0,1 respectivamente y las otras dos del tipo JD de constantes 1,00 y 10,0. En la figura 4 se representan las células D y JD usadas.

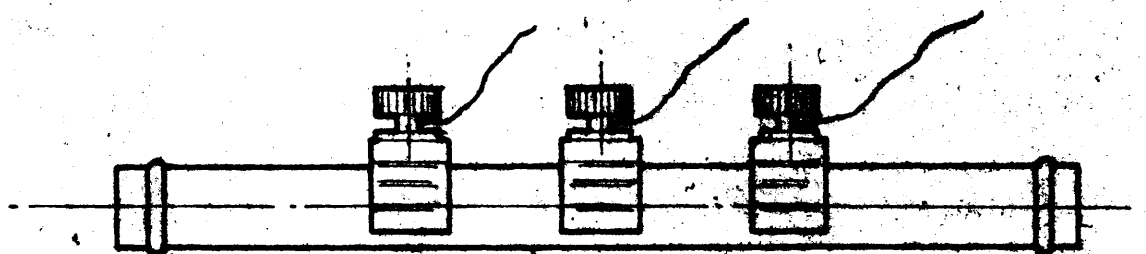
#### 3.1.3.5. Medida de la turbidez.

La turbidez puede definirse como la falta de claridad de un agua, y no debe confundirse con el color; un agua puede ser oscura de color, pero clara en el sentido de turbidez. La turbidez se debe a la materia sólida suspendida, finamente dividida. Las arcillas, la materia orgánica y los microorganismos son causas de turbidez. No hay que confundir los términos turbidez y materia sólida suspendida. Materia sólida suspendida es la cantidad de material que puede separarse por filtración. Turbidez es la medida de obstrucción óptica de la luz cuando pasa a través de una muestra de agua.

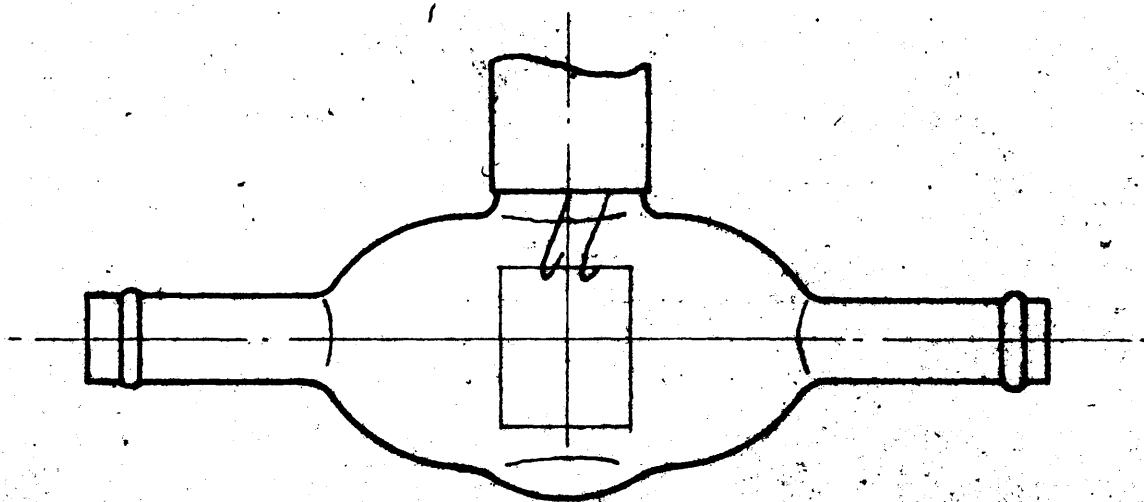
Precisamente en esta última definición se basan los métodos de medida de la turbidez, como pueden ser los empleados con el turbidímetro Jackson o con el turbidímetro Hellige.

Pero en general esos métodos son tediosos. Para este trabajo se ha diseñado un método indirecto. A muestras de agua





Célula tipo JD.  $K = 1,00$  y  $K = 10,0$



Célula tipo D.  $K = 0,01$  y  $K = 0,1$

Escala. 1:1

FIG. 4. - CELULAS DE CONDUCTIVIDAD PARA MEDIDA CONTINUA. CONSTRUIDAS EN VIDRIO Y CON ELECTRODOS DE PLATINO (DE "INDUSTRIAL INSTRUMENTS")

destilada se han añadido cantidades distintas de tierra de diatomeas. Se ha medido la turbidez de cada muestra, y de una muestra en blanco, con el turbidímetro de Jackson, expresándose los resultados como turbidez correspondiente a ppm de  $\text{SiO}_2$ . Paralelamente de cada muestra se han tomado 250 ml, y se han filtrado a vacío, con un equipo "Millipore", a través de papel normalizado "Millipore" de 0,45  $\mu$  de tamaño de poro. Se han representado los tiempos de filtración en segundos, frente a la turbidez como ppm de  $\text{SiO}_2$ ; los resultados se presentan en la gráfica de la figura 5. En la figura 6 puede verse el equipo de filtración.

Con auxilio de la gráfica de la figura 5 y mediante medida del tiempo de filtración de la muestra problema, realizada en las mismas condiciones que para las muestras patrón, se ha determinado indirectamente la turbidez.

Aunque el método no es riguroso, es rápido, sencillo y reproducible y, desde luego apropiado a efectos comparativos, concretamente como sistema de control de la coagulación-clarificación.

#### 3.1.3.6. Determinación del potencial Zeta.

El potencial Zeta es una medida de la carga electrocinética (en milivoltios) que rodea las partículas suspendidas.

La carga correspondiente a la turbidez de un agua natural es predominantemente electronegativa y lo bastante fuerte como para causar una repulsión mutua significativa entre las

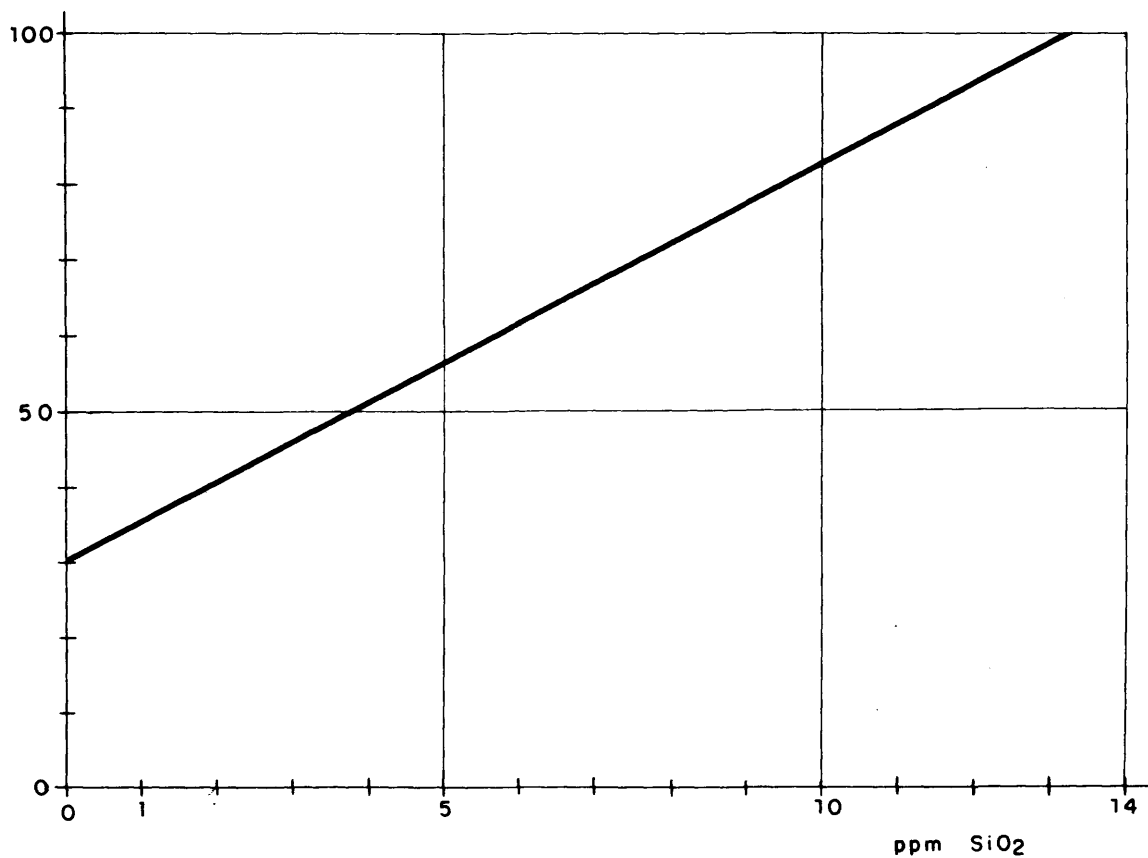


FIG. 5.- TURBIDEZ VS. TIEMPO DE FILTRACION.

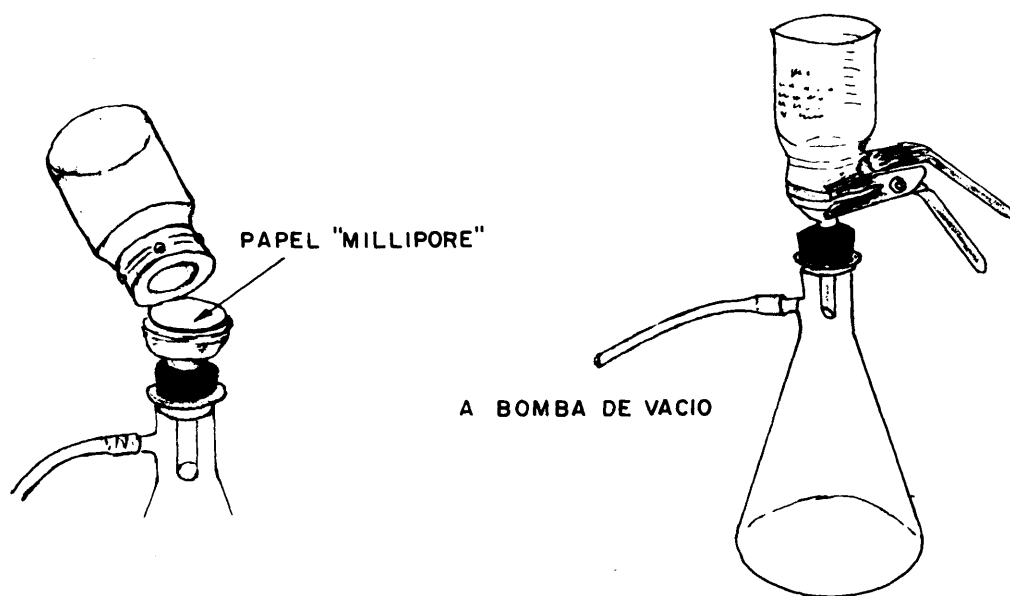


FIG. 6.- EQUIPO "MILLIPORE" DE FILTRACION.

partículas. Por esta razón los coloides de un agua natural se mantienen en suspensión. Si la carga de las partículas se reduce a cero las fuerzas de repulsión desaparecen. Una agitación mecánica suave favorecerá entonces numerosas colisiones entre las partículas, y gracias a las fuerzas de adhesión y cohesión se producirá la aglomeración. De esta forma se irá aumentando el tamaño de las partículas que permitirá una sedimentación rápida de acuerdo con la ley de Stokes.

De acuerdo con el concepto de potencial Zeta, la materia coloidal suspendida en un agua sólo puede separarse bajando el potencial Zeta, originalmente  $-15$  a  $-25$  mV, hasta un valor de aproximadamente cero ( $\pm 5$  mV), mediante adición de coagulantes apropiados y en la dosis adecuada.

Aunque el concepto de potencial Zeta fué establecido hace más de cien años, hacía falta un instrumento capaz de medirlo con facilidad y exactitud. Sólo hacia 1.957 aparece el primer aparato capaz de determinar el potencial Zeta, el "Zeta-Meter" diseñado por Riddick (103) (104) (105) (106) y (107).

Los conceptos desarrollados para el caso de separación de materia sólida suspendida en aguas pueden aplicarse igualmente al de la eliminación de las especies radiactivas coloidales en los residuos LLW mediante coagulación-clarificación, con control del potencial Zeta.

En este trabajo se ha aplicado el "Zeta-Meter" para estudiar la etapa de coagulación-clarificación del proceso de descontaminación de LLW diseñado.

Existe otro precedente, en Inglaterra, de aplicación del potencial Zeta al tratamiento de residuos radiactivos (14).

Para el cálculo del potencial Zeta se utiliza la fórmula de Helmholtz-Smoluchowski (45):

$$PZ = \frac{1,13 \times 10^5 \times V_t}{D_t} \times ME$$

en la que:

PZ = potencial Zeta de la partícula en mV,

$V_t$  = viscosidad del líquido en poises a la temperatura de la determinación,

$D_t$  = constante dieléctrica del líquido a la temperatura de la determinación y

ME = movilidad electroforética en  $\mu$ /seg por V/cm.

De la fórmula anterior puede deducirse que lo que se determina con el "Zeta-Meter" es la magnitud ME. La constante dieléctrica y la viscosidad del líquido pueden buscarse en las tablas de Manuales de Física-Química.

### 3.2. APARATOS.

#### 3.2.1. Ensayos de coagulación.

La técnica empleada para estos ensayos es la conocida en la literatura americana con el nombre de "jar test". Se usan vasos de 800 ml y un tren de agitación con variador de velocidad. Los agitadores son de dos palas rectas. La muestra se añade en los vasos. Se agregan dosis diferentes de los coagulantes en cada vaso y se agita a 1.500 rpm durante 2 min. A continuación se agita a 30 rpm durante 30 min (floculación) y finalmente se deja decantar durante 30 min (clarificación). Se toman muestras del líquido que sobrenada, con pipeta, procurando no perturbar el fondo de flóculos decantados, para determinaciones de potencial Zeta y turbidez.

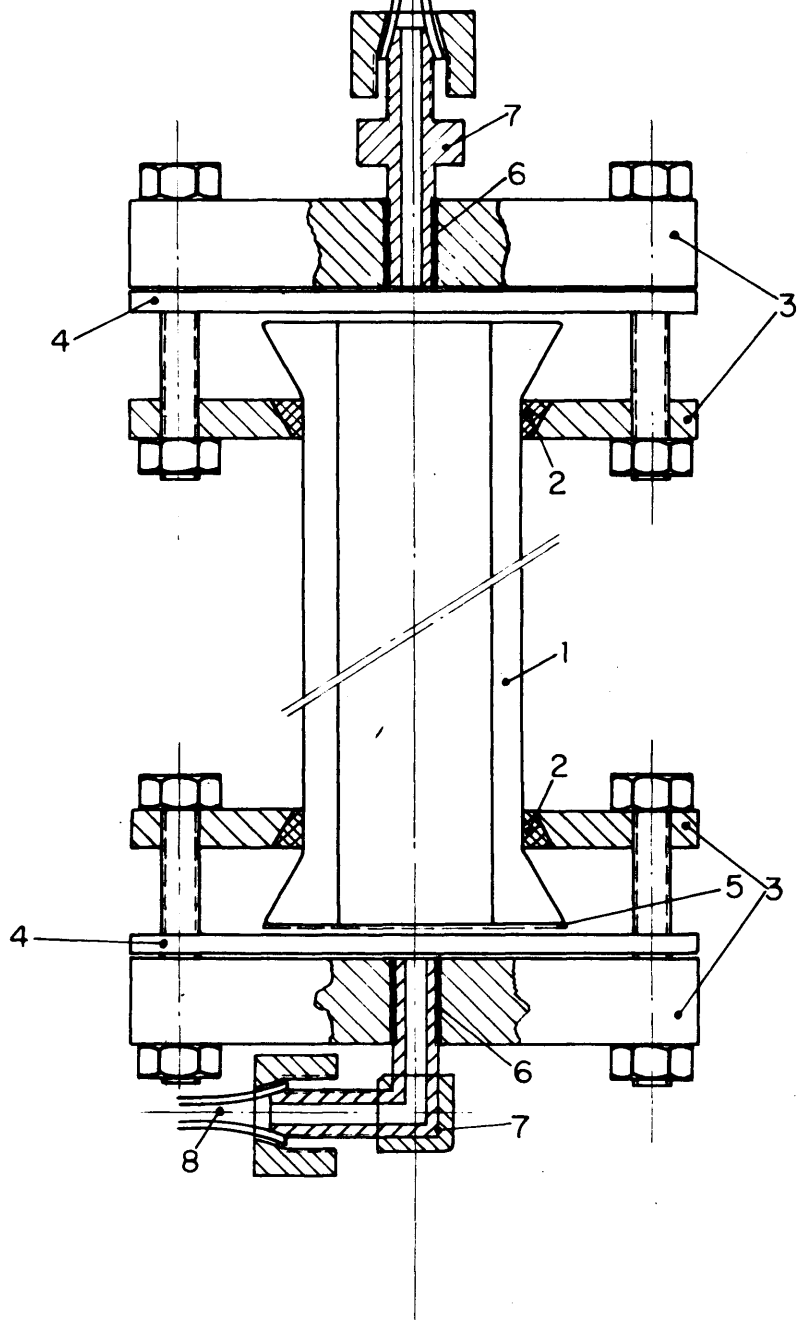
#### 3.2.2. Columnas.

Para los ensayos de intercambio iónico y adsorción en carbón activo se usaron columnas normalizadas de vidrio Pyrex, de 1 y 1½" Ø y de 12, 24 y 36" de longitud.

En la figura 7 puede verse la forma de montar estas columnas.

#### 3.2.3. Filtro.

Las soluciones clarificadas antes de pasar por las



- |                               |                         |
|-------------------------------|-------------------------|
| 1 - Columna                   | 2 - Anillos de asbestos |
| 3 - Bridas de PVC rígido      | 4 - Junta de neopreno   |
| 5 - Malla de acero inoxidable | 6 - Cinta de teflón     |
| 7 - Racor de teflón           | 8 - Tubo de "Tygon"     |

**FIG. 7 - MONTAJE DE LAS COLUMNAS**

columnas eran filtradas a través de un filtro "Cuno", con cartucho de celulosa sinterizada tipo "White 5/4", fabricado por The Cuno Engineering Co., Meriden, Conn., USA.

### 3.3. PRODUCTOS.

#### 3.3.1. Resinas.

Las resinas empleadas han sido Dowex 50W, x8, 20-50 mallas, forma  $H^+$  (después de regenerar ya que se adquiere en forma  $Na^+$ ) y Dowex 1, x8, 20-50 mallas, forma  $OH^-$  (después de regenerar ya que se adquiere en la forma  $Cl^-$ ).

#### 3.3.2. Carbón activo.

Se han empleado dos tipos de carbón activo. Uno de ellos de nuez de coco a un tamaño de -16 +50 mallas ASTM. El otro, fué de tipo bituminoso, "CAL 12 x 40 mallas" fabricado por la Pittsburgh Activated Carbon Co., Pittsburgh, Pennsylvania, USA.



## CAPITULO 4.

ENSAYOS EN LECHO MIXTO.

## I N D I C E

4.1. OBJETO DE LOS ENSAYOS.

4.2. DIAGRAMAS DE FLUJO.

4.3. ENSAYOS NUMERO 1, 2 y 3.

4.3.1. Coagulación, clarificación y filtración.

4.3.2. Intercambio iónico.

4.3.3. Adsorción en carbón activo.

4.4. ENSAYO NUMERO 4.

4.4.1. Forma de realizar el ensayo.

4.4.1.1. Regeneración de las resinas.

4.4.1.2. Determinación de las capacidades  
de las resinas.

4.4.1.3. Cálculo del lecho de intercambio  
iónico.

4.4.1.4. Preparación de la alimentación.

4.4.2. Coagulación, clarificación y filtración.

4.4.3. Intercambio iónico.

4.4.4. Adsorción en carbón activo.

4.5. DISCUSION.

#### 4.1. OBJETO DE LOS ENSAYOS.

En estos ensayos se trataba de probar experimentalmente la posibilidad de descontaminar residuos LLW mediante un proceso comprendiendo las siguientes operaciones:

- Coagulación.
- Clarificación.
- Filtración.
- Intercambio iónico con un lecho mixto de resinas catiónica y aniónica.
- Adsorción en carbón activo.

Al mismo tiempo interesaba obtener datos para deducir el comportamiento de los distintos radioisótopos en la etapa de intercambio iónico.

Se hicieron cuatro ensayos. Los tres primeros pueden considerarse exploratorios y el cuarto con carácter definitivo.

#### 4.2. DIAGRAMAS DE FLUJO.

En la figura 8 se representa el diagrama de flujo utilizado en los ensayos 1, 2 y 3 y en la figura 9 el diagrama de flujo utilizado en el ensayo número 4.

- 1 - Bidón de 55 US gal ( $\simeq$  200 l) con aproximadamente 150 l de LLW.
- 2 - Toma de muestra de líquido clarificado.
- 3 - Bomba volumétrica.
- 4 - Filtro "Cuno" (Ver apartado 3.2.3.).

- 5 - Célula de conductividad, factor  $K = 1,0$  (ver apartado 3.1.3.4.) para medidas periódicas.
- 6 - Toma de muestra proporcional, después de la filtración.
- 7 - Columna de vidrio de 1"  $\varnothing$  y 24" longitud con 200 ml de lecho mixto (67 ml de resina catiónica Dowex 50W y 133 ml de resina aniónica Dowex 1).
- 8 - Célula de conductividad, factor  $K = 0,01$ .
- 9 - Célula de conductividad, factor  $K = 0,1$ .
- 10 - Célula de conductividad, factor  $K = 1,0$ .
- 11 - Célula de conductividad, factor  $K = 10,0$ .

Todas estas células van conectadas a un registrador "Honeywell", para medida continua de la conductividad del efluente del intercambio iónico (ver apartado 3.1.3.4.).

- 12 - Rotámetro "Fischer and Porter" SA 19502.
- 13 - Toma de muestra proporcional después del intercambio iónico.
- 14 - Columna de vidrio de 1"  $\varnothing$  y 24" longitud con 200 ml de carbón activo de nuez de coco (-16 +50 mallas ASTM).
- 15 - Toma de muestra proporcional después de la adsorción en carbón activo.
- 16 - Efluente final.

Las diferencias entre uno y otro diagrama de flujo corresponden a:

- 17 - Columna de vidrio de 1" y 36" longitud con 400 ml de lecho mixto (150 ml de resina catiónica Dowex 50W y 250 ml de resina aniónica Dowex 1).
- 18 - Célula para medida continua de pH (ver 3.1.3.3.).
- 19 - pH-metro "Leeds and Northrup", conectado a un registrador "Honeywell".
- 20 - Columna de vidrio de 1½"  $\varnothing$  y 24" longitud con 400 ml de carbón activo de nuez de coco (-16 + 50 mallas ASTM).

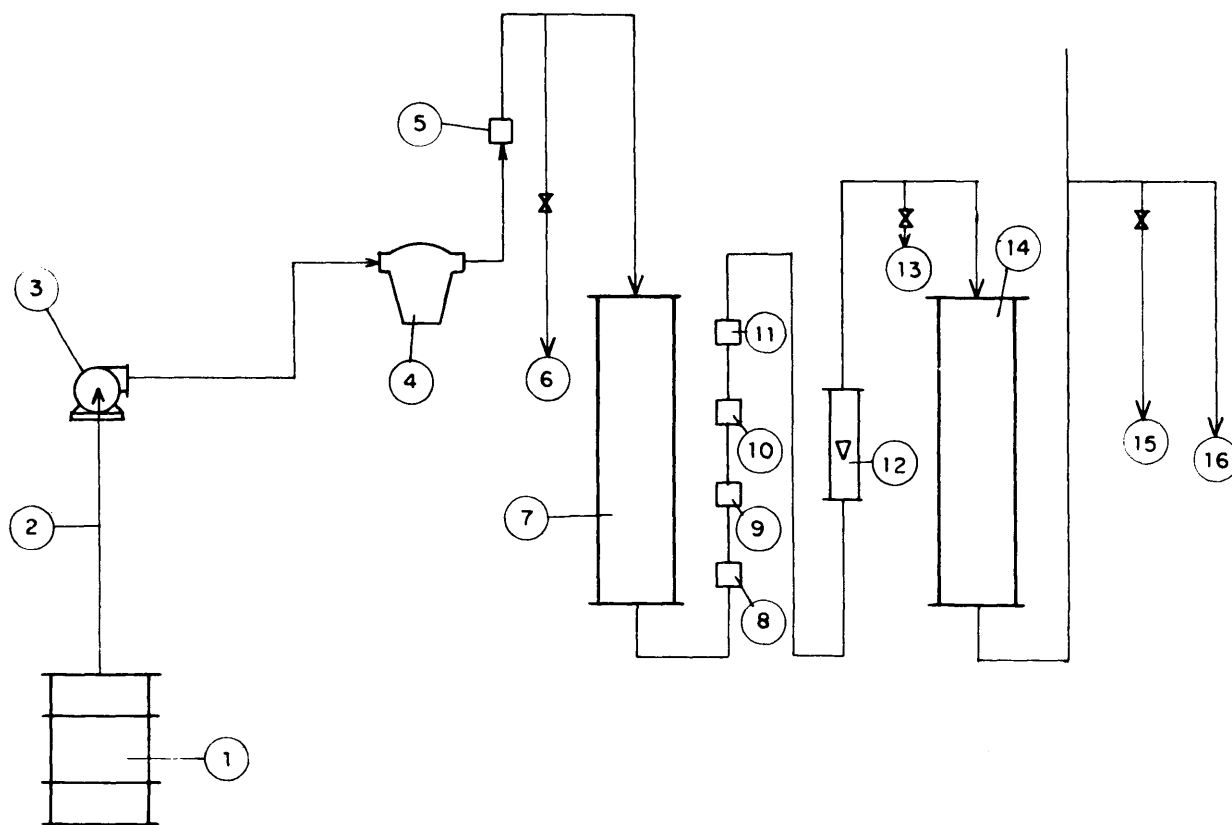


FIG. 8 .- DIAGRAMA DE FLUJO DE LOS ENSAYOS N° 1,2 y 3.

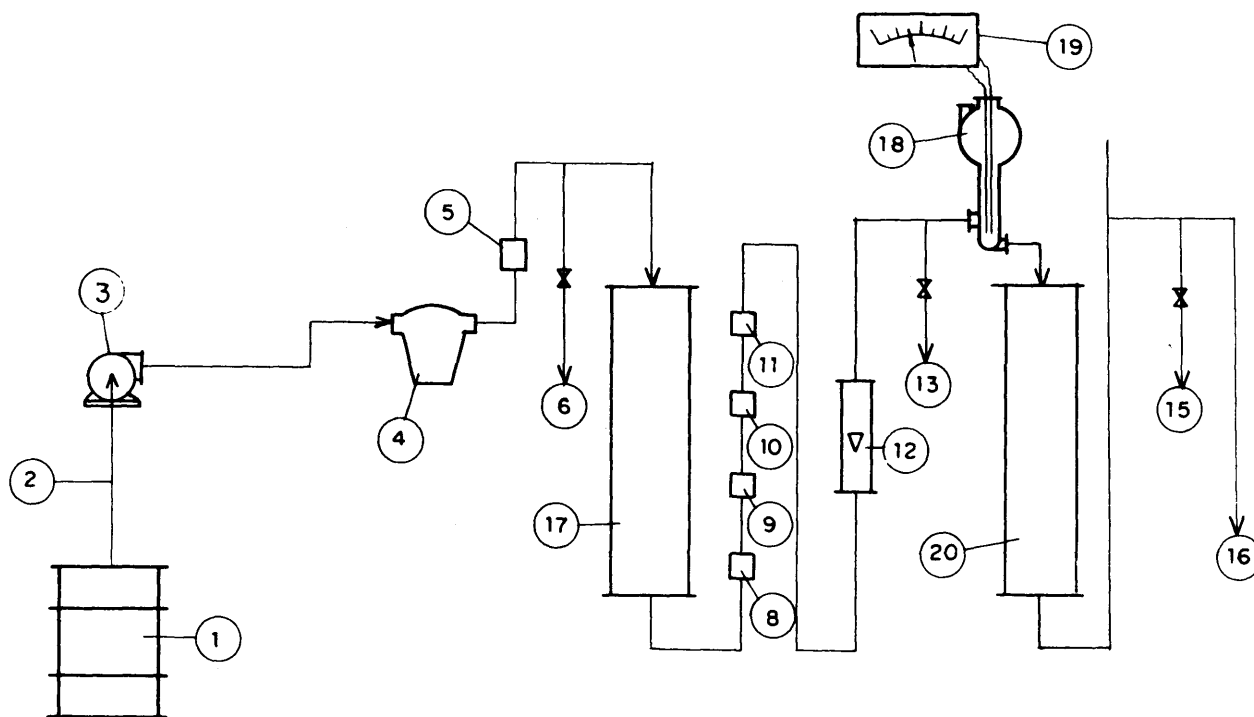


FIG. 9 .- DIAGRAMA DE FLUJO DEL ENSAYO N° 4.

#### 4.3. ENSAYOS NUMERO 1, 2 y 3.

Debido a que los residuos a estudiar están dentro de la categoría de radiactividad baja, para los análisis hacen falta como mínimo, 2 l de muestra. Se planearon los tres ensayos, bajo las mismas condiciones, pero con distinto criterio en cuanto a la toma de muestras, con objeto de obtener la mejor información posible. Por otra parte, los tres ensayos suponían un replicado de aquellas condiciones. En el primer ensayo se tomaron muestras después de las etapas de filtración, intercambio iónico y adsorción; en el segundo toda la alimentación se recogió en muestras proporcionales después de la columna de intercambio iónico y en el tercero toda la alimentación se recogió en muestras proporcionales después del carbón activo. El control de la ruptura en la columna de lecho mixto se hizo mediante medida y registro de la conductividad. De esta forma si los resultados de conductividad de los ensayos 2 y 3 eran idénticos se podían asimilar los resultados de la columna de adsorción (ensayo número 3) al ensayo número 2.

La regeneración de las resinas se hizo en vasos.

En cada ensayo se trataron 45 l de LLW de la composición dada en la Tabla IX.

##### 4.3.1. Coagulación, clarificación y filtración.

Conforme al procedimiento descrito en 3.2.1. para los ensayos de coagulación se determinaron las cantidades ópti-

TABLA IX - ALIMENTACION ENSAYOS NUMS. 1, 2 y 3

---

ANALISIS QUIMICO

Conductividad .....	347	mhos.cm <sup>-1</sup>
pH .....	7,32	
Na .....	13	ppm
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	45	"
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	88	"
Alcalinidad total .....	88	"
Sólidos totales .....	171	"
Materia no volátil .....	98	"
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	7	"
Dureza total .....	107	" como CaCO <sub>3</sub> .
Dureza debida al Ca .....	92	" " "

ANALISIS RADIOQUIMICO

<sup>137</sup> Cs	=	36,1	dpm/ml.
<sup>60</sup> Co	=	2,1	"
<sup>106</sup> Ru	=	0,5	"
<sup>144</sup> Ce	=	4,7	"
<sup>95</sup> Zr - <sup>95</sup> Nb	=	1,2	"
<sup>90</sup> Sr	=	3,0	"

---

mas de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{SiO}_2$  para llevar el potencial Zeta de la alimentación a  $0 \pm 5$  mV. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla X. Las dosis fueron de 21 ppm de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  y 5 ppm de  $\text{SiO}_2$ .

A la alimentación total para los tres ensayos, de 150 l se agregaron 158 ml de solución de sulfato de aluminio ( $39 \text{ g } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}/1$ ) y 150 ml de solución de sílice activa (5 mg/ml) y se agitó a 1725 rpm con un "Lighting Mixer" durante 2 min; después se floculó a 30 rpm durante 30 min y se dejó decantar durante 7 horas. En la Tabla XI se dan los resultados radioquímicos de muestras filtradas a través del filtro "Cuno" de celulosa sinterizada, tomadas al azar a lo largo de los tres ensayos.

Comparando las radiactividades específicas medias de las muestras filtradas para cada uno de los isótopos estudiados con las de la alimentación, que se dan en la Tabla IX, se deduce que en las etapas de coagulación-clarificación-filtración sólo se produce descontaminación de  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  y  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$ , habiéndose logrado en este caso unos factores de descontaminación de

1,24	para	$^{60}\text{Co}$
3,6	para	$^{144}\text{Ce}$ , y
10	para	$^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$ .

#### 4.3.2. Intercambio iónico.

Por analogía con ensayos anteriores se eligió un tiempo de residencia en la columna de lecho mixto de 1,73 min,



TABLA X - DETERMINACION DE LAS DOSIS DE COAGULANTES PARA LOS ENSAYOS NUMS. 1, 2 Y 3.

ppm de		PZ, mV
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	
0	0	-18
5	8	-17
5	18	-9
5	21	-3,5

TABLA XI - RESULTADOS RADIOQUIMICOS DE MUESTRAS FILTRADAS. ENSAYOS NUMS. 1, 2 Y 3.

Muestra, núm.	dpm/ml					
	<sup>137</sup> Cs	<sup>60</sup> Co	<sup>106</sup> Ru	<sup>144</sup> Ce	<sup>95</sup> Zr- <sup>95</sup> Nb	<sup>90</sup> Sr
1	34,1	1,5	0,4	1,8	0,11	-
2	34,6	1,7	0,6	1,3	0,1	-
3	33,4	1,6	0,4	1,3	0,2	-
4	37,1	1,9	-	0,9	0,1	3,0
5	38,7	2,0	-	-	0,1	4,5

por lo que, siendo la porosidad de 0,4, el caudal fué de 46,3 ml/min.

La resina catiónica se preparó de la forma siguiente. En un vaso de 2 litros se agregaron 250 ml de resina Dowex 50 (forma  $\text{Na}^+$ , 20-50 mallas x 8) y 750 ml de  $\text{HNO}_3$  1 M. Se agitó a 60 rpm durante 40 min, se dejó decantar y se separó el líquido. Se repitió la misma operación otras dos veces. Se lavó al final varias veces con agua destilada hasta alcanzar un pH de 6-7.

La resina aniónica se preparó como sigue. En un vaso de 2 litros se agregaron 450 ml de resina Dowex 1 (forma  $\text{Cl}^-$ , 20-50 mallas, x 8) y 1350 ml de  $\text{NaOH}$  1 M, se agitó durante 60 min, se dejó decantar y se separó el líquido. Se repitió la misma operación otras dos veces. Se lavó al final varias veces con agua destilada hasta alcanzar un pH de 7-8.

Cada ensayo duró 16 horas. La conductividad media de la alimentación para los tres ensayos fué 324  $\mu\text{mhos/cm}$ . En la figura 10 se representan los tres ciclos de carga de cada uno de los ensayos, con volúmenes de lecho en abscisas y los valores de

$$\frac{C}{C_0} \times 100$$

en ordenadas. Siendo

C = conductividad del efluente

$C_0$  = conductividad de la alimentación.

También se han indicado en ordenadas los valores absolutos de conductividad del efluente. Los puntos de ruptura

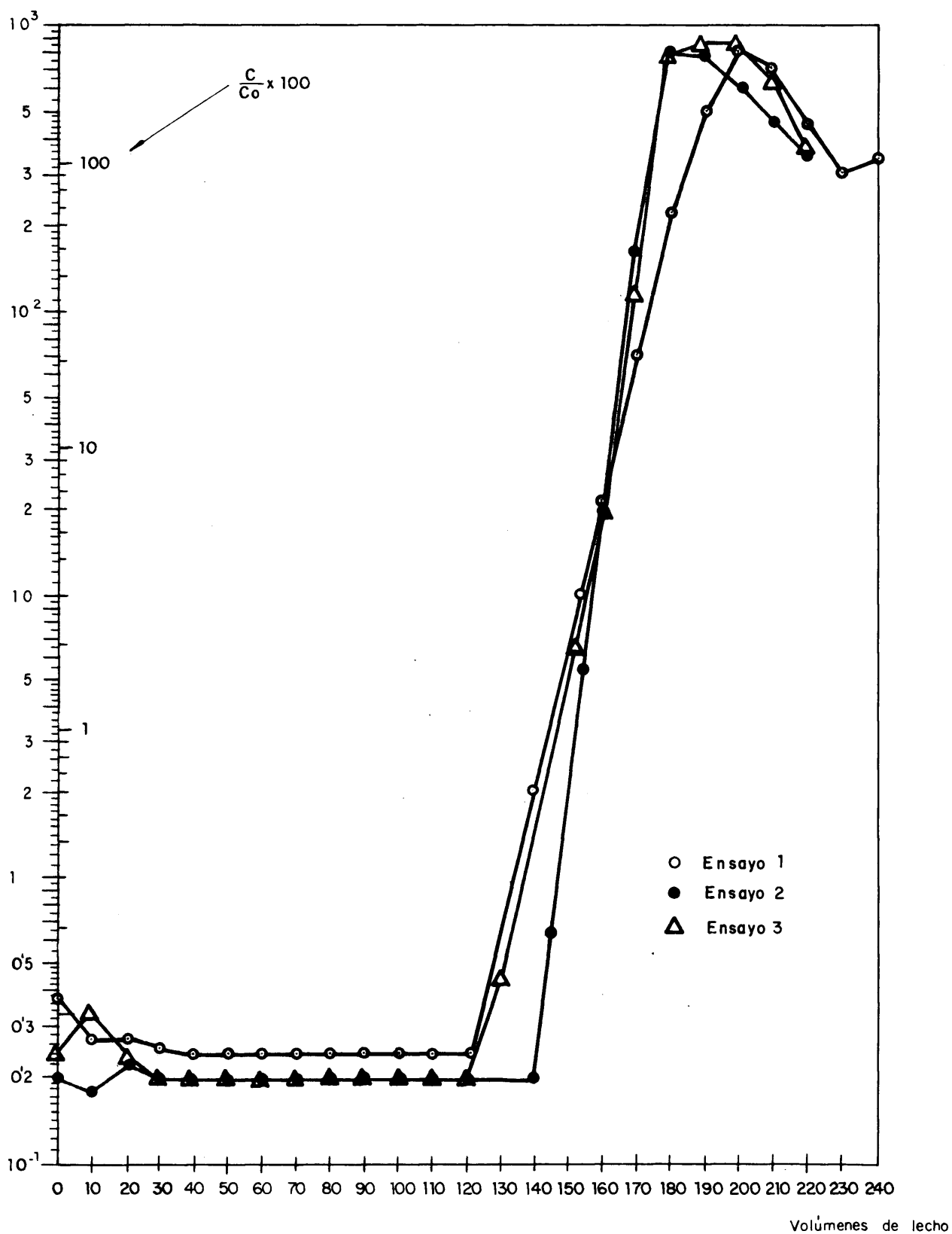


FIG.10 - CICLOS DE CARGA DE LOS ENSAYOS N° 1,2 y 3

de la conductividad correspondieron a:

122 volúmenes de lecho para el ensayo núm. 1.

140 volúmenes de lecho para el ensayo núm. 2.

120 volúmenes de lecho para el ensayo núm. 3.

Estos resultados pueden considerarse concordantes.

En las Tablas XII y XIII se dan los valores de las concentraciones de los radioisótopos estudiados en el efluente, en dpm/ml (desintegración por minuto por mililitro), de muestras tomadas a lo largo de los ensayos 1 y 2.

TABLA XII - RESULTADOS RADIOQUIMICOS DE LA  
ETAPA DE INTERCAMBIO IONICO.  
ENSAYO NUMERO 1.

Volúme- nes de lecho.	dpm/ml				
	$^{137}\text{Cs}$	$^{60}\text{Co}$	$^{106}\text{Ru}$	$^{144}\text{Ce}$	$^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$
24	< 0,1	0,08	< 0,1	< 0,1	< 0,1
69	< 0,1	0,12	< 0,1	< 0,1	< 0,1
111	< 0,1	< 0,1	0,15	< 0,1	< 0,1
158	0,41	0,44	0,15	< 0,1	< 0,1
188	3,5	0,38	0,14	0,12	< 0,1
198	7,6	0,38	0,15	0,19	< 0,1
208	15,9	0,38	0,41	0,35	< 0,1
218	27,2	0,34	0,58	0,57	< 0,1

TABLA XIII - RESULTADOS RADIOQUIMICOS DE LA  
ETAPA DE INTERCAMBIO IONICO.  
ENSAYO NUM. 2.

Volúme- nes de lecho	dpm/ml					
	$^{137}\text{Cs}$	$^{60}\text{Co}$	$^{106}\text{Ru}$	$^{144}\text{Ce}$	$^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$	$^{90}\text{Sr}$
64	< 0,1	0,09	< 0,1	0,11	< 0,1	< 0,1
92	< 0,1	0,15	0,14	0,17	< 0,1	< 0,1
140	< 0,1	0,15	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
210	17,9	0,38	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

De los resultados de las Tablas XII y XIII se deduce:

a) Que el punto de ruptura para el  $^{137}\text{Cs}$  ocurre a, aproximadamente, 150 volúmenes de lecho, aunque a 220 volúmenes de lecho la concentración del efluente es sólo del orden del 6 % de la  $\text{MPC}_w$ .

b) Que el punto de ruptura para el  $^{60}\text{Co}$  se presenta también a, aproximadamente 150 volúmenes de lecho, y para 220 volúmenes de lecho la concentración del efluente es todavía 0,038 % de la  $\text{MPC}_w$ .

c) Que el punto de ruptura para el  $^{106}\text{Ru}$  corresponde a, aproximadamente 110 volúmenes de lecho, y para 220 volúmenes de lecho la concentración del efluente es sólo 0,3 % de la  $\text{MPC}_w$ .

d) Que el punto de ruptura para el  $^{144}\text{Ce}$  corresponde a, aproximadamente, 180 volúmenes de lecho, aunque para 220 volúmenes de lecho la concentración del efluente es todavía el 0,3 % de la  $\text{MPC}_w$ .

e) Que hasta 220 volúmenes de lecho no se ha presentado el punto de ruptura del  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$ , manteniéndose el valor  $C/\text{Co} \times 100$  por debajo del 2 %.

f) Que hasta 220 volúmenes de lecho no se ha presentado el punto de ruptura del  $^{90}\text{Sr}$ , manteniéndose el valor de  $C/\text{Co} \times 100$  por debajo del 3 %, y representando la concentración del efluente menos del 5 % de la  $\text{MPC}_w$ .

En las muestras de efluente del ensayo número 1, correspondientes a 111 y 188 volúmenes de lechos, se hicieron las determinaciones de Na, sulfatos, bicarbonatos, sólidos totales, materia no volátil, nitratos, dureza total y dureza debida al calcio, cuyos resultados se presentan en la Tabla XIV.

Comparando estos resultados con las concentraciones de estos compuestos en la alimentación (Tabla IX) puede afirmarse que sólo se han presentado los puntos de ruptura, entre 111 y 188 volúmenes de lecho, del sodio y de los sólidos totales.

De toda la información recogida en las Tablas XII, XIII y XIV, puede deducirse que la afinidad del lecho de resinas para con los elementos estudiados responde al esquema:

TABLA XIV - RESULTADOS QUIMICOS DE LA ETAPA  
DE INTERCAMBIO IONICO. ENSAYO  
NUMERO 1.

Determinado	Volúmenes de lecho	
	111	188
Na, ppm .....	1	21
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> , ppm .....	5	5
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ppm .....	1	1
Alcalinidad total, ppm ....	1	1
Sólidos totales, ppm .....	59	101
Materia no volátil, ppm ...	15	8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ppm .....	0,5	0,5
Dureza total, ppm como CaCO <sub>3</sub> .....	1,2	0,8
Dureza Ca, ppm como CaCO <sub>3</sub> .	0,4	0,8

Sr > Zr - Nb > Ce > Cs, Co > Conductividad > Na > Ru

que cumple la teoría de intercambio iónico salvo en lo que se refiere a la posición que ocupan el rutenio y el estroncio. Para el rutenio el fenómeno puede explicarse por su complejidad química, y para el estroncio lo que se observa es una selectividad acusada de la resina Dowex 50 hacia este elemento.

La posición de la conductividad en la secuencia anterior confirma lo dicho en el apartado 2.2.09. de que la medida de la conductividad -sencilla y económica- puede constituir una medida indirecta de la ruptura del  $^{90}\text{Sr}$ , el más importante de los radioisótopos en los residuos, desde el punto de vista de radiotoxicidad. En efecto, cuando se presenta el punto de ruptura de la conductividad aún la resina puede admitir más estroncio, por lo que terminar el ciclo de carga en ese punto es una forma segura de trabajo. Siempre que, como ya se indicó, se establezca previamente que la concentración de  $^{90}\text{Sr}$  en el efluente para el punto de ruptura de la conductividad esté por debajo de su  $\text{MPC}_w$ .

#### 4.3.3. Adsorción en carbón activo.

Como ya se ha indicado, la columna de carbón activo es de 1"  $\varnothing$  y 24" de longitud con 200 ml de carbón activo de nuez de coco (-16 + 50 mallas ASTM). Se tomaron muestras del efluente de esta columna (punto 15 de la figura 8) en los ensayos 1 y 3. Los resultados se refirieron a los volúmenes



de lecho correspondientes a la columna de intercambio iónico. Dada la reproducibilidad obtenida entre los ensayos, los resultados se han asimilado y se presentan en la Tabla XV.

Para interpretar estos resultados hay que comparar con los de la Tabla XII, que suponen los valores de la alimentación a la columna de carbón activo. De dicha comparación se deduce:

a) Puede decirse que para el  $^{137}\text{Cs}$  no hay descontaminación adicional.

b) Tomando los valores de la concentración de  $^{60}\text{Co}$  desde 158 volúmenes de lecho en adelante de la Tabla XII, y comparándolos con los equivalentes de la Tabla XV puede apreciarse un factor de descontaminación adicional medio superior a 4.

c) Análogamente ocurre para el  $^{106}\text{Ru}$ , apreciándose un factor de descontaminación medio superior a 2.

d) En el caso del  $^{144}\text{Ce}$  el factor de descontaminación adicional medio obtenido puede estimarse superior a 2,2.

e) Y, por último, tanto para el  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  como para el  $^{90}\text{Sr}$  (ver Tabla XIII), no puede decirse si se produce o no una descontaminación adicional por no haberse llegado en ninguno de los casos al punto de ruptura en la etapa de intercambio iónico, manteniéndose los valores de las concentraciones de alimentación y efluente de la columna de carbón activo constantemente por debajo de 0,1 dpm/ml.

TABLA XV - RESULTADOS RADIOQUIMICOS DE LA  
ETAPA DE ADSORCION EN CARBON ACTIVO.  
ENSAYOS NUMS. 1 y 3.

Volúmenes de lecho de intercambio iónico, co- rrespondien <u>tes</u> .	dpm/ml					
	$^{137}\text{Cs}$	$^{60}\text{Co}$	$^{106}\text{Ru}$	$^{144}\text{Ce}$	$^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$	$^{90}\text{Sr}$
24	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
62	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,35	< 0,1	< 0,1
69	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
91	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,25	< 0,1	< 0,1
111	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
138	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
158	0,6	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
206	5,6	0,21	0,22	0,24	< 0,1	< 0,1

En resumen se ha apreciado descontaminación para  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{106}\text{Ru}$  y  $^{144}\text{Ce}$ ; puede decirse que no hay descontaminación para  $^{137}\text{Cs}$  y no puede afirmarse todavía nada con respecto a  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  y  $^{90}\text{Sr}$ .

#### 4.4. ENSAYO NUMERO 4.

Las concentraciones de los distintos radioisótopos estudiados en la alimentación de los ensayos 1, 2 y 3 eran bastante bajas, sobre todo de  $^{106}\text{Ru}$  y  $^{60}\text{Co}$ , por lo que los resultados obtenidos no pueden ser representativos. En otras palabras, los valores de concentraciones en alimentación y efluente pueden estar tan próximos, que la diferencia no puede imputarse, con seguridad, a un efecto del proceso, sino que puede caer dentro del error experimental y/o analítico.

Por esta razón se diseñó el ensayo número 4, cuyo objetivo es probar la factibilidad del proceso, que ya parece demostrada por los ensayos anteriores. Para superar la dificultad encontrada se decidió aumentar las concentraciones de la alimentación, marcando los residuos LLW con residuos ILW y con trazadores de  $^{60}\text{Co}$  y  $^{106}\text{Ru}$ .

##### 4.4.1. Forma de realizar el ensayo.

El diagrama de flujo empleado está representado en la figura 9. Se prepararon 153 l de alimentación. Se tomaron muestras de 2 litros cada 10 volúmenes de lecho mixto de resinas, a la salida de la columna de intercambio iónico (punto 13 de la figura 9) y a la salida de la columna de carbón

activo (punto 15 de la figura 9). El caudal a través de la columna de intercambio iónico fué de 46,3 ml/min. Se pasaron a través del sistema 121 l de alimentación en 43 horas 30 minutos, trabajando continuamente.

#### 4.4.1.1. Regeneración de las resinas.

Se llenó una columna de vidrio de  $1\frac{1}{2}$ "  $\varnothing$  y 24" de longitud con 400 ml de resina catiónica Dowex 50 y se regeneró con  $\text{HNO}_3$  1 N. A continuación la resina se lavó con agua destilada hasta pH 7.

Se llenó una columna de vidrio de  $1\frac{1}{2}$ "  $\varnothing$  y 24" de longitud con 600 ml de resina Dowex 1 en forma  $\text{Cl}^-$  y se regeneró con  $\text{NaOH}$  1 N, detectando periódicamente la presencia de cloruros en el efluente con solución de  $\text{AgNO}_3$ . A continuación se lavó con agua destilada hasta pH 7.

#### 4.4.1.2. Determinación de las capacidades de las resinas.

Después de la regeneración se determinaron por duplicado las capacidades de las resinas catiónica y aniónica, según los métodos descritos en 3.1.3.1. y 3.1.3.2., respectivamente. Los resultados fueron:

Capacidad resina catiónica = 1,8 meq/ml.

Capacidad resina aniónica = 1,1 meq/ml.

#### 4.4.1.3. Cálculo del lecho de intercambio iónico.

Para obtener agua desmineralizada como efluente final -que es uno de los objetivos del proceso- las cantidades, en

equivalentes, de ambas resinas han de ser iguales, con lo que siendo 400 ml el volumen total de lecho,

Cantidad de resina catiónica = 150 ml.

Cantidad de resina aniónica = 250 ml.

#### 4.4.1.4. Preparación de la alimentación.

A 153 l de LLW de la composición dada en la Tabla XVI se añadieron 180 ml de ILW (Tabla XVII), 10  $\mu$ l de trazador de  $^{106}\text{Ru}$  con una concentración de  $2,2 \times 10^8$  dpm/ml y 12  $\mu$ l de trazador de  $^{60}\text{Co}$ , con una concentración de  $4,84 \times 10^8$  dpm/ml. La mezcla fué agitada continuamente durante 62 horas.

La composición de la alimentación preparada de esa forma, aparece en la Tabla XVIII.

#### 4.4.2. Coagulación, clarificación y filtración.

Según los ensayos previos de coagulación realizados según la técnica descrita en 3.2.1., con 30 ppm de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  y 0,5 ppm de  $\text{SiO}_2$  se llevaba el PZ de la alimentación a  $0 \pm 5$  mV.

Se agregaron 230 ml de  $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_4$  (20 mg/ml) a la alimentación (153 litros de la composición dada en la Tabla XVIII y se agitaron durante 2 min a 1725 rpm con un "Lighting Mixer", a continuación se agregaron los 15 ml de  $\text{SiO}_2$  (5 mg/ml) y se agitó en forma análoga durante otros 2 min. A continuación la solución se agitó a 60 rpm durante 15 min y, finalmente, a 20

TABLA XVI - COMPOSICION RADIOQUIMICA DE LOS  
RESIDUOS LLW UTILIZADOS EN EL EN-  
SAYO NUM. 4 PARA PREPARAR LA ALI-  
MENTACION.

Determinado	Resultado
$^{137}\text{Cs}$ .....	9,43 dpm/ml
$^{60}\text{Co}$ .....	7,86 "
$^{106}\text{Ru}$ .....	3,02 "
$^{144}\text{Ce}$ .....	1,57 "
$^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ .....	0,20 "
$^{90}\text{Sr}$ .....	14,9 "
$^{125}\text{Sb}$ .....	0,46 "
TR .....	7,5 cpm/ml
Radiactividad $\beta$ total .....	18 "
Radiactividad $\alpha$ total .....	9 "

TABLA XVII - COMPOSICION DE LOS RESIDUOS ILW  
UTILIZADOS EN EL ENSAYO NUM. 4  
PARA PREPARAR LA ALIMENTACION.

Determinado	Resultado
$^{137}\text{Cs}$ .....	$1,37 \times 10^2$ dpm/ml
$^{60}\text{Co}$ .....	$1,99 \times 10^4$ "
$^{106}\text{Ru}$ .....	$9,57 \times 10^3$ "
$^{144}\text{Ce}$ .....	$1,74 \times 10^4$ "
$^{90}\text{Sr}$ .....	$1,2 \times 10^4$ "
TR .....	$5,56 \times 10^3$ cpm/ml
Radiactividad $\beta$ total .....	$9,2 \times 10^3$ "
Radiactividad $\gamma$ total .....	$1,37 \times 10^4$ "
Na .....	0,54 mg/ml

TABLA XVIII - ALIMENTACION DEL ENSAYO NUMERO 4.

ANALISIS QUIMICO

Conductividad .....	329	μ mhos, cm <sup>-1</sup>
pH .....	8,36	
Na .....	22	ppm
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .....	0,35	ppm
Alcalinidad total .....	124	"
Sólidos totales .....	132	"
Materia no volátil .....	88,1	"
Dureza total .....	97	" como CaCO <sub>3</sub>
Dureza debida al Ca .....	82	" " "

ANALISIS RADIOQUIMICO

<sup>137</sup> Cs .....	12,2	dpm/ml
<sup>60</sup> Co .....	136	"
<sup>106</sup> Ru .....	25,4	"
<sup>144</sup> Ce .....	11,3	"
<sup>95</sup> Zr- <sup>95</sup> Nb .....	1,24	"
<sup>90</sup> Sr .....	29,1	"
<sup>125</sup> Sb .....	0,82	"
TR .....	15,1	cpm/ml
Radiactividad total .....	52	"
Radiactividad total .....	77	"



rpm durante 15 min. Se dejó decantar durante la noche.

Se tomó una muestra del líquido clarificado. El tiempo de filtración (según la técnica descrita en 3.1.3.5.) de esta muestra fué de 43 seg, a lo que corresponde una turbidez de 2,5 ppm de  $\text{SiO}_2$  (ver figura 5).

Se recogieron los sólidos decantados, se filtraron bajo vacío en un Büchner, se secaron y pesaron. El peso fué de 3,6 g.

En la Tabla XIX se reflejan los resultados radioquímicos de los análisis de la muestra de líquido clarificado, antes citada, y de las muestras de líquido filtrado tomadas a lo largo del ensayo.

Se observa que no hay diferencia representativa entre los resultados de la muestra clarificada y de las muestras filtradas. Para deducir el efecto de esta etapa de coagulación-clarificación-filtración, se pueden comparar las medias de los resultados de las muestras filtradas con los de la alimentación (Tabla XVIII), y deducir los factores de descontaminación obtenidos, lo que se hace en la Tabla XX.

De los datos de la Tabla XX se deduce que hay descontaminación -y en orden decreciente- para:

$^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  y TR.

Como en los ensayos 1, 2 y 3, en esta etapa no hubo descontaminación para  $^{137}\text{Cs}$ .

TABLA XIX - RESULTADOS RADIOQUIMICOS DE MUESTRAS TOMADAS DESPUES  
DE LA COAGULACION-CLARIFICACION-FILTRACION. ENSAYO 4.

Muestra	dpm/ml						cpm/ml	
	<sup>137</sup> Cs	<sup>60</sup> Co	<sup>106</sup> Ru	<sup>144</sup> Ce	<sup>95</sup> Zr- <sup>95</sup> Nb	<sup>90</sup> Sr	<sup>125</sup> Sb	TR
Clarificación	10,9	73,9	12,7	5,54	0,91	26,0	1,01	11,2 34 44
1ª Filtrada	11,0	73,2	11,1	6,65	0,85	25,0	1,90	10,8 34 45
2ª Filtrada	11,1	77,7	11,7	6,3	0,48	27,0	1,34	10,9 32 44
3ª Filtrada	10,6	73,5	11,8	6,11	0,52	25,0	1,88	9,9 30 41
4ª Filtrada	11,2	77,2	12,3	6,68	0,42	27,0	1,70	10,7 33 44

TABLA XX - ENSAYO 4. FACTORES DE DESCONTAMINACION OBTENIDOS EN LA ETAPA DE COAGULACION-CLARIFICACION-FILTRACION.

	dpm/ml							cpm/ml	
	<sup>137</sup> Cs	<sup>60</sup> Co	<sup>106</sup> Ru	<sup>144</sup> Ce	<sup>95</sup> Zr- <sup>95</sup> Nb	<sup>90</sup> Sr	<sup>125</sup> Sb	TR	
Alimentación .	12,2	136	25,4	11,3	1,24	29,1	0,82	15,1	52 77
Filtración ...	11,0	75,4	11,8	6,4	0,57	26,0	1,7	10,6	32 43
FD .....	1,11	1,8	2,14	1,76	2,16	1,11	-	1,42	1,63 1,97

#### 4.4.3. Intercambio iónico.

En la Figura 11 se representa el ciclo de carga de la columna de lecho mixto, para la conductividad, de acuerdo con los registros obtenidos según se describe en 3.1.3.4. En la gráfica se incluyen las lecturas obtenidas de pH (según la técnica descrita en 3.1.3.3.) y los valores absolutos de la conductividad. Puede apreciarse que el punto de ruptura de la conductividad aparece a 170 volúmenes de lecho, para un valor de  $C/Co \times 100$  del 0,1 % aproximadamente.

En la Tabla XXI se presentan los resultados de los análisis radioquímicos de las muestras de efluente de la columna de lecho mixto, y en la Tabla XXII los resultados de los análisis químicos.

Comparando los resultados de la Tabla XXI con los de las muestras filtradas de la Tabla XX (que corresponden a la composición de la alimentación de la columna de intercambio iónico), y calculando los valores de  $C/Co \times 100$  se ha representado la figura 12. De dicha representación se deduce:

a) Que la ruptura de  $^{137}\text{Cs}$  se produce a 197 volúmenes de lecho, aunque la concentración es todavía menor del 0,05 % de la  $\text{MPC}_w$ .

b) Que la ruptura de  $^{60}\text{Co}$  se produce a 180 volúmenes de lecho, aunque la concentración es solamente el 0,23 de la  $\text{MPC}_w$ .

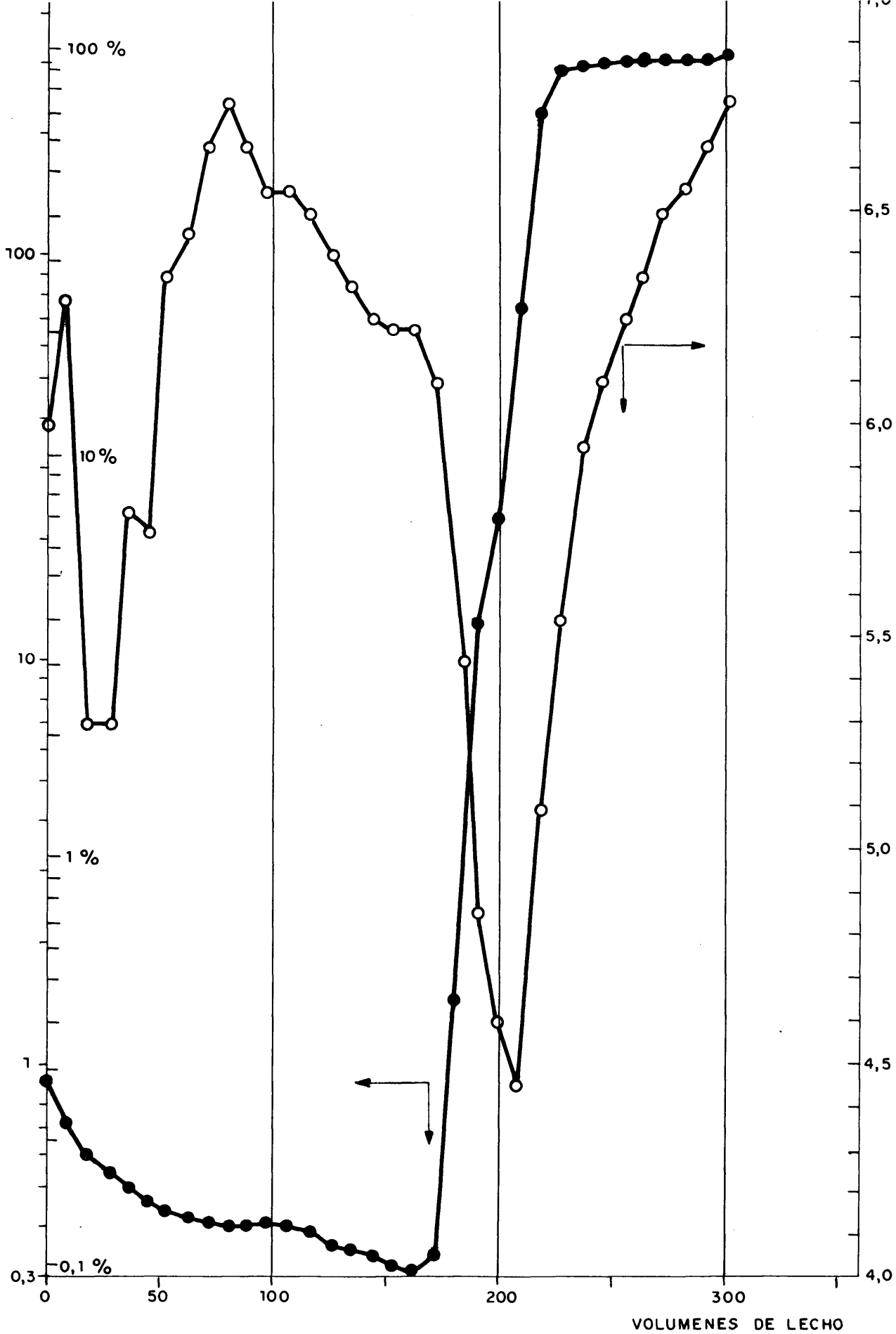


FIG. 11.- CICLO DE CARGA DEL ENSAYO N° 4.

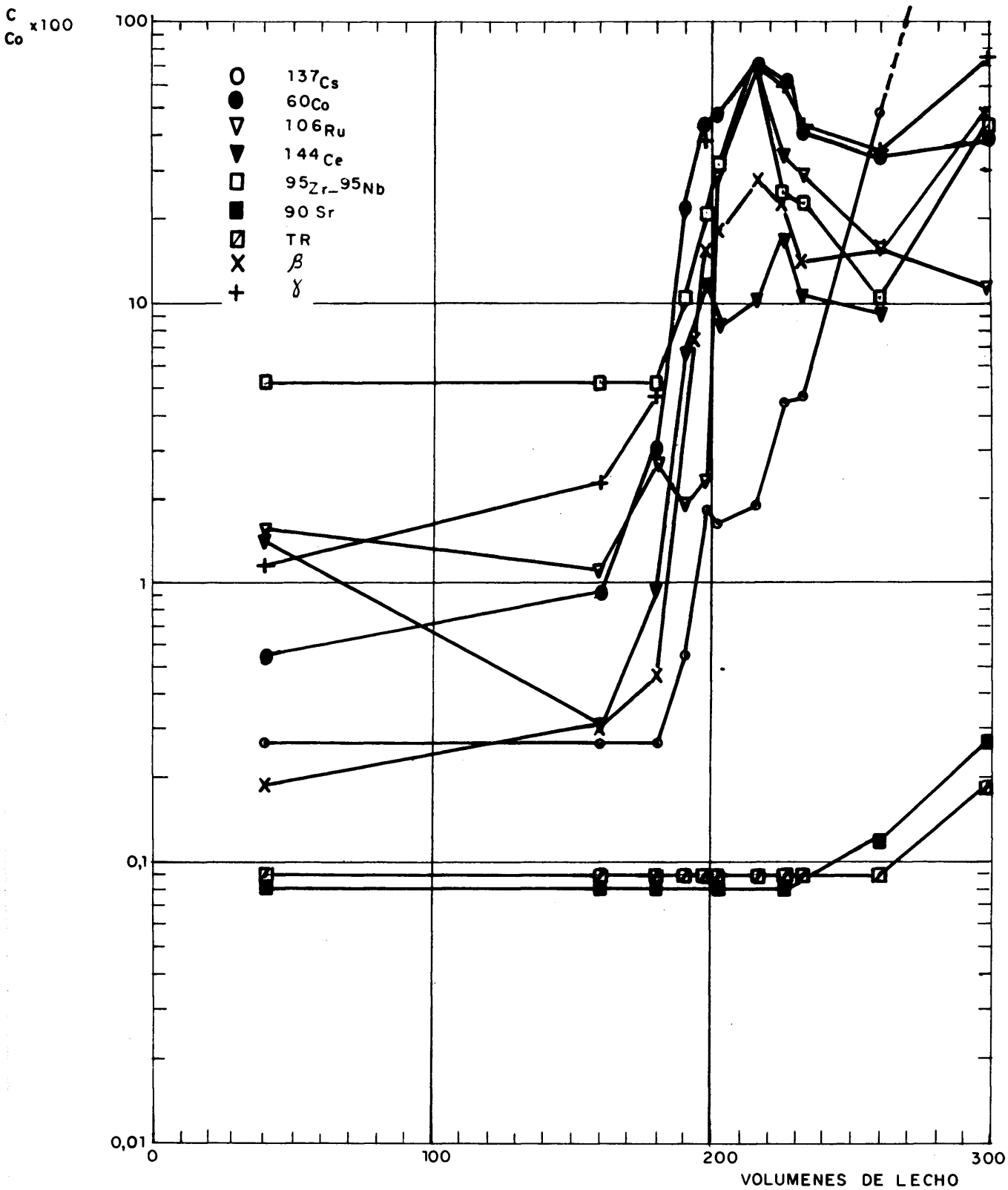


FIG. 12.- ENSAYO N° 4. CICLO DE CARGA DEL LECHO DE INTERCAMBIO IONICO.

c) Que la ruptura de  $^{106}\text{Ru}$  se produce a 207 volúmenes de lecho, siendo entonces la concentración equivalente al 1,57 % de la  $\text{MPC}_w$ .

d) Que la ruptura de  $^{144}\text{Ce}$  se produce a 190 volúmenes de lecho, correspondiendo la concentración al 0,2 % de la  $\text{MPC}_w$ .

e) Que la ruptura de  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  se produce a 197 volúmenes de lecho.

f) Que a 297 volúmenes de lecho no se ha producido aún la ruptura de  $^{90}\text{Sr}$ , siendo la concentración de ese efluente solamente el 3,15 % de la  $\text{MPC}_w$ .

g) Que la ruptura de  $^{125}\text{Sb}$  se produce a 180 volúmenes de lecho, con una concentración equivalente al 0,005 % de la  $\text{MPC}_w$ .

h) Que la ruptura de la actividad total  $\beta$  y  $\gamma$  se produce alrededor de los 200 volúmenes de lecho.

Además, estudiando la Tabla XXII se observa que la ruptura del sodio ocurre a 207 volúmenes de lecho y la de la dureza a 290.

De todo lo anterior puede afirmarse que la afinidad de los distintos elementos estudiados para con el lecho de resina sigue la secuencia siguiente:

$\text{Sr} > \text{Ca} > \text{Ru}, \text{Na} > \text{Cs}, > \text{Zr-Nb} > \text{Ce} > \text{Co} > \text{Sb} > \text{Conductividad}$

que es similar a la obtenida de los ensayos anteriores en dos

TABLA XXI - RESULTADOS RADIOQUIMICOS DE LA ETAPA DE INTERCAMBIO IONICO.  
ENSAYO NUMERO 4.

Volumenes de lecho	dpm/ml						cpm/ml			
	<sup>137</sup> Cs	<sup>60</sup> Co	<sup>106</sup> Ru	<sup>144</sup> Ce	<sup>95</sup> Zr- <sup>95</sup> Nb	<sup>90</sup> Sr	<sup>125</sup> Sb	TR	$\beta$	
40	0,028	0,42	0,175	0,093	0,027	0,02	0,04	0,004	0,06	0,5
160	0,033	0,69	0,13	0,02	0,03	0,02	0,03	0,01	0,1	1
180	0,026	2,32	0,32	0,032	0,032	0,02	0,02	0,01	0,3	2
190	0,06	16,6	0,23	0,44	0,06	0,06	0,111	0,01	2,4	9
197	0,2	33,2	0,28	0,76	0,12	0,04	0,63	0,01	5	17
207	0,18	35,4	3,47	0,54	0,178	0,02	3,92	0,01	5,9	20
215	0,21	53,5	8,14	0,67	0,4	0,05	9,68	0,01	8,6	30
225	0,49	47,0	4,02	1,1	0,14	0,02	4,14	0,01	7,3	26
232	0,51	30,8	3,45	0,69	0,13	0,03	3,82	0,01	4,6	18
260	5,27	25,2	1,86	0,58	0,06	0,03	1,61	0,01	5,0	15
297	51	29,7	1,38	0,06	0,23	0,07	0,78	0,02	15,4	32



TABLA XXII - RESULTADOS QUIMICOS DE LA ETAPA DE INTERCAMBIO IONICO.  
ENSAYO NUMERO 4.

Volú- menes de le- cho.	ppm					ppm como CaO3	
	PO <sub>4</sub> "	Na	Alcali- nidad.	Material no volátil.	Solidos totales	Dureza total	Dureza Calcio
49	< 0,02	< 1	2	3,1	5,1	< 0,1	< 0,1
140	< 0,02	< 1	2	3,4	5,2	< 0,1	< 0,1
180	< 0,02	< 1	3	-	-	< 0,1	< 0,1
190	< 0,02	< 1	3	-	-	< 0,1	< 0,1
197	< 0,02	< 1	3	-	-	< 0,1	< 0,1
207	< 0,02	4	4	-	-	< 0,1	< 0,1
215	< 0,02	23	13	-	-	< 0,1	< 0,1
225	< 0,02	60	107	-	-	< 0,1	< 0,1
232	< 0,02	65	148	-	-	< 0,1	< 0,1
290	< 0,02	66	152	152	162	5,9	2,0

hechos fundamentales: las posiciones del Sr y de la conductividad. En este caso la conductividad ocupa un lugar más apropiado aún para ser una medida indirecta de la radiactividad, y una forma económica de controlar el ciclo de carga.

Hay que agregar por último que al finalizar el ensayo (297 volúmenes de lecho) no se alcanzó para ningún radioisótopo la  $MPC_w$  correspondiente.

#### 4.4.4. Adsorción en carbón activo.

En la Tabla XXIII se dan los resultados radioquímicos de los análisis de las muestras tomadas a la salida de la columna de carbón activo. Dichos resultados están referidos a los volúmenes de lecho de la columna de intercambio iónico.

Para interpretar los resultados de la Tabla XXIII hay que comparar con los de la Tabla XXI que corresponden a los valores de alimentación a la columna de carbón activo. De dicha comparación se deduce:

a) Puede decirse que para el  $^{137}\text{Cs}$ , el  $^{90}\text{Sr}$  y el  $^{125}\text{Sb}$  no existe descontaminación adicional.

b) Para el  $^{60}\text{Co}$  se produce una descontaminación adicional fuerte, que puede llegar a dar un factor de descontaminación superior a 2.000.

c) En el caso del  $^{106}\text{Ru}$  también se produce descontaminación adicional, con un factor de descontaminación medio de 4.

**TABLA XXIII - RESULTADOS RADIOQUIMICOS DE LA ETAPA DE ADSORCION EN CARBON ACTIVO. ENSAYO NUMERO 4.**

Volúmenes de lecho de inter- cambio ión- ico co- rrespon- dientes.	dpm/ml					cpm/ml				
	<sup>137</sup> Cs	<sup>60</sup> Co	<sup>106</sup> Ru	<sup>144</sup> Ce	<sup>95</sup> Zr- <sup>95</sup> Nb	<sup>90</sup> Sr	<sup>125</sup> Sb	TR		
40	0,12	0,018	0,16	0,04	0,02	0,09	0,004	0,02	0,05	0,6
160	0,061	0,021	0,09	0,19	0,028	0,04	0,006	0,02	0,06	0,2
197	0,04	0,017	0,12	0,08	0,022	0,03	0,07	0,02	0,06	0,4
215	0,95	0,019	1,18	0,102	0,027	0,64	0,1	0,18	0,8	0,5
232	1,53	0,09	0,88	0,015	0,042	0,37	11,5	0,10	1,8	5
260	2,60	0,05	0,85	0,383	0,05	0,12	2,94	0,02	0,9	2,4
297	29,3	0,012	0,11	0,246	0,02	0,05	1,17	0,02	7,1	12

d) Finalmente también se aprecia el efecto de la columna de carbón activo para el  $^{144}\text{Ce}$  y el  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$ , con factores de descontaminación a 200 volúmenes de lecho de resinas de 6,0 y 2,4, respectivamente.

Con estos resultados, se confirma y aclara la situación puesta de manifiesto en los ensayos anteriores.

#### 4.5. DISCUSION.

Se ha probado experimentalmente un proceso de descontaminación de residuos de bajo nivel de radiactividad incluyendo las etapas de

- Coagulación-clarificación-filtración.
- Intercambio iónico.
- Adsorción en carbón activo.

Se han empleado residuos reales cuyas composiciones, expresadas en porcentajes de las correspondientes  $\text{MPC}_w$ , se dan en la Tabla XXIV.

El proceso ha resultado eficaz desde el punto de vista de descontaminación, como puede apreciarse en la Tabla XXV, donde aparecen los porcentajes de separación obtenidos.

Los valores de la Tabla XXV, para el ensayo 4, indican una retención del 99 % para todos los radioisótopos estudiados, excepto para  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  y  $^{125}\text{Sb}$ . Para estos últimos, sin embargo es superior al 90 %. Estos valores son superiores a los reportados en la literatura. La razón puede atribuirse a la contribución que las distintas etapas del

TABLA XXIV - COMPOSICION DE LOS RESIDUOS  
LLW ESTUDIADOS EN LOS ENSAYOS  
CON LECHO MIXTO.

Radioisó- topos.	Ensayos 1, 2 y 3		Ensayo 4	
	% MPC <sub>w</sub>			
<sup>137</sup> Cs .....	8,15	.....	2,75	
<sup>60</sup> Co .....	0,189	.....	12,2	
<sup>106</sup> Ru .....	0,225	.....	11,4	
<sup>144</sup> Ce .....	2,1	.....	5,1	
<sup>95</sup> Zr- <sup>95</sup> Nb .....	0,09	.....	0,11	
<sup>90</sup> Sr .....	135	.....	1310	
<sup>125</sup> Sb .....	-	.....	0,037	

TABLA XXV - PORCENTAJES DE SEPARACION PARA  
200 VOLUMENES DE LECHO DE CAM-  
BIADOR (LECHO MIXTO).

Radioisótopos	Ensayos 1 y 3		Ensayo 4
$^{137}\text{Cs}$ .....	85	.....	92
$^{60}\text{Co}$ .....	90	.....	99
$^{106}\text{Ru}$ .....	56	.....	99
$^{144}\text{Ce}$ .....	94	.....	99
$^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$ .....	92	.....	98
$^{90}\text{Sr}$ .....	97	.....	99
$^{125}\text{Sb}$ .....	-	.....	91
TR .....	-	.....	99
$\beta$ total .....	-	.....	99
$\gamma$ total .....	-	.....	99

TABLA XXVI - ENSAYO NUMERO 4. RESUMEN DE RESULTADOS.

Radioisótopo	dpm/ml							cpm/ml	
	<sup>144</sup> Ce	<sup>106</sup> Ru	<sup>137</sup> Cs	<sup>95</sup> Zr- <sup>95</sup> Nb	<sup>60</sup> Co	<sup>90</sup> Sr	TR	total	Y total
Efluente final ...	0,08	0,12	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,06	0,4
% MPC .....	0,04	0,05	0,009	0,002	0,002	0,9	-	-	-
Factores de descontaminación	Total ...	143	206	300	63	6.830	1.484	856	198
	Coagulación ..	1,8	2,2	1,1	2,2	1,8	1,4	1,6	1,8
	Cambio de ión ..	33	36	181	4,8	33	530	107	22
	Carbón activo ..	2,4	2,6	1,5	6,0	115	2,0	5,0	5,0

proceso hacen a la descontaminación total, como puede observarse en la Tabla XXVI.

Por otra parte, y como se deseaba, el efluente ha resultado agua descontaminada de buena calidad. En la Tabla XXVII se indican las conductividades específicas obtenidas.

TABLA XXVII - CONDUCTIVIDAD ESPECIFICA DEL  
EFLUENTE (en  $\mu$ mhos/cm) DE LOS  
ENSAYOS CON LECHO MIXTO.

---

Ensayo núm. 1	.....	0,26	(125 volúmenes de lecho)
Ensayo núm. 2	.....	0,20	(140 volúmenes de lecho)
Ensayo núm. 3	.....	0,20	(125 volúmenes de lecho)
Ensayo núm. 4	.....	0,34	(172 volúmenes de lecho)

---

La etapa de coagulación-clarificación-filtración resultó específicamente eficaz para  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  y  $^{60}\text{Co}$ . La etapa de intercambio iónico resultó específica para  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{90}\text{Sr}$ . Y, por último, la etapa de carbón activo fué decisiva para  $^{60}\text{Co}$  y, algo menos, para  $^{106}\text{Ru}$ .

El lecho de resinas presentó distinta selectividad para cada uno de los elementos estudiados, según la secuencia:

$\text{Sr} > \text{Ca} > \text{Ru}, \text{Na} > \text{Cs}, \text{Zr-Nb} > \text{Ce} > \text{Co}, \text{Sb} > \text{Conductividad}.$

De esta secuencia se deducen dos hechos fundamentales:



a) La resina Dowex 50 presenta una gran selectividad para  $^{90}\text{Sr}$ .

b) La conductividad puede ser una medida indirecta de la terminación del ciclo de carga, en cuanto a la radiactividad, como ya se indica anteriormente (4.3.2. y 4.4.3.).

CAPITULO 5.

ENSAYOS CON LECHOS SEPARADOS

## I N D I C E

- 5.1. OBJETO DE LOS ENSAYOS.
- 5.2. PREPARACION DE LOS LECHOS.
  - 5.2.1. Dowex 50.
  - 5.2.2. Dowex 1.
  - 5.2.3. Carbón activo.
- 5.3. DIAGRAMA DE FLUJO.
- 5.4. PREPARACION DE LA ALIMENTACION.
- 5.5. REALIZACION DEL ENSAYO.
  - 5.5.1. Coagulación-clarificación
  - 5.5.2. Intercambio iónico.
    - 5.5.2.1. Columna catiónica.
    - 5.5.2.2. Columna aniónica.
  - 5.5.3. Adsorción en carbón activo.
- 5.6. ENSAYOS DE ELUCION.
- 5.7. RESUMEN Y DISCUSION.

## 5.1. OBJETO DE LOS ENSAYOS.

Se trata ahora de estudiar el proceso de descontaminación descrito en el capítulo 4, manteniendo condiciones análogas, salvo en el caso de la etapa de intercambio iónico, que se realizará con lechos separados de las resinas catiónica y aniónica, respectivamente, en lugar de utilizar un lecho mixto de ambas. Además, se estudiará la elución.

Para llevar a cabo este estudio se diseñó un ensayo extendido, el ensayo número 5, tratando 400 litros de resina en un sistema compuesto de las etapas siguientes:

- coagulación-clarificación-filtración.
- intercambio catiónico (empleando la resina Dowex 50).
- intercambio aniónico (empleando la resina Dowex 1).
- adsorción en carbón activo.

Los resultados se compararán con los del ensayo número 4. Las diferencias con dicho ensayo son:

- a) Doble cantidad de alimentación.
- b) Lechos separados de resinas catiónica y aniónica en lugar de lecho mixto.
- c) Distinto tipo de material en el lecho de carbón activo.

## 5.2. PREPARACION DE LOS LECHOS.

### 5.2.1. Dowex 50.

En una columna se trataron 1.000 ml de resina Dowex 50 (x8, 20-50 mallas, en forma  $\text{Na}^+$ ) con 10 l de  $\text{HNO}_3$  1N a un caudal de 30 ml/min. A continuación se lavó con agua destilada hasta pH 7. Se determinó la capacidad de la resina como se describe en 3.1.3.1., resultando de 1,83 meq/ml resina húmeda.

### 5.2.2. Dowex 1.

En una columna se trataron 1.000 ml de resina Dowex 1 (x8, 20-50 mallas, en forma  $\text{Cl}^-$ ) con 10 l de  $\text{NaOH}$  1N a un caudal de 40 ml/min. A continuación se lavó con agua destilada hasta pH 7. Se determinó la capacidad de la resina según se describe en 3.1.3.2., resultando de 1,15 meq/ml resina húmeda.

### 5.2.3. Carbón activo.

En este ensayo se empleó carbón activo tipo CAL, de 12 x 40 mallas, de PITTSBURGH CHEMICAL COMPANY.

## 5.3. DIAGRAMA DE FLUJO.

El diagrama de flujo debe cumplir las siguientes condiciones:

a) Los tiempos de contacto, TC, deben ser los mismos que los del ensayo número 4.

b) La velocidad lineal VL, en las columnas de cambio de ión deben ser, al menos, 9,14 cm/min, para garantizar que el sistema de control trabaje adecuadamente. Ese valor fué probado con éxito en el ensayo número 4.

c) La relación entre las cantidades de resina catiónica y aniónica debe ser

$$\frac{1,83 B_1}{F} = \frac{1,15 B_2}{F_2}$$

donde:

1,83 = capacidad de la resina Dowex 50

1,15 = capacidad de la resina Dowex 1

B<sub>1</sub> = lecho de Dowex 50, ml

B<sub>2</sub> = lecho de Dowex 1, ml

F = caudal que entra en la columna catiónica

F<sub>2</sub> = caudal que entra en la columna aniónica.

d) Cada muestra de 2 litros debe representar al menos 10 volúmenes de lecho.

La mejor solución encontrada se presenta en la figura 13. En la figura 14 se da el diagrama de flujo completo y la figura 15 es una fotografía de la instalación en funcionamiento.

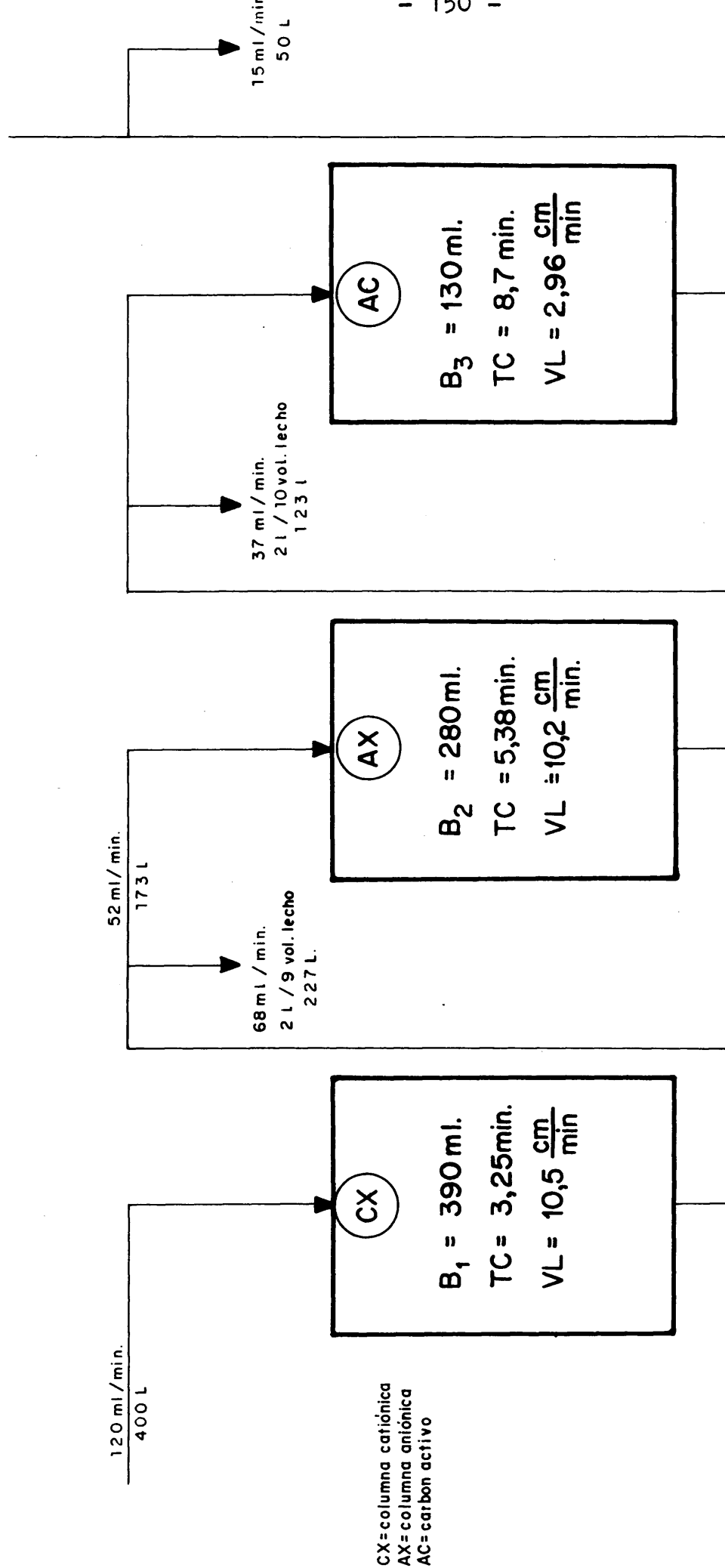


FIG.13.- DIAGRAMA DE FLUJO DEL ENSAYO Nº 5. BALANCE DE MATERIAL.

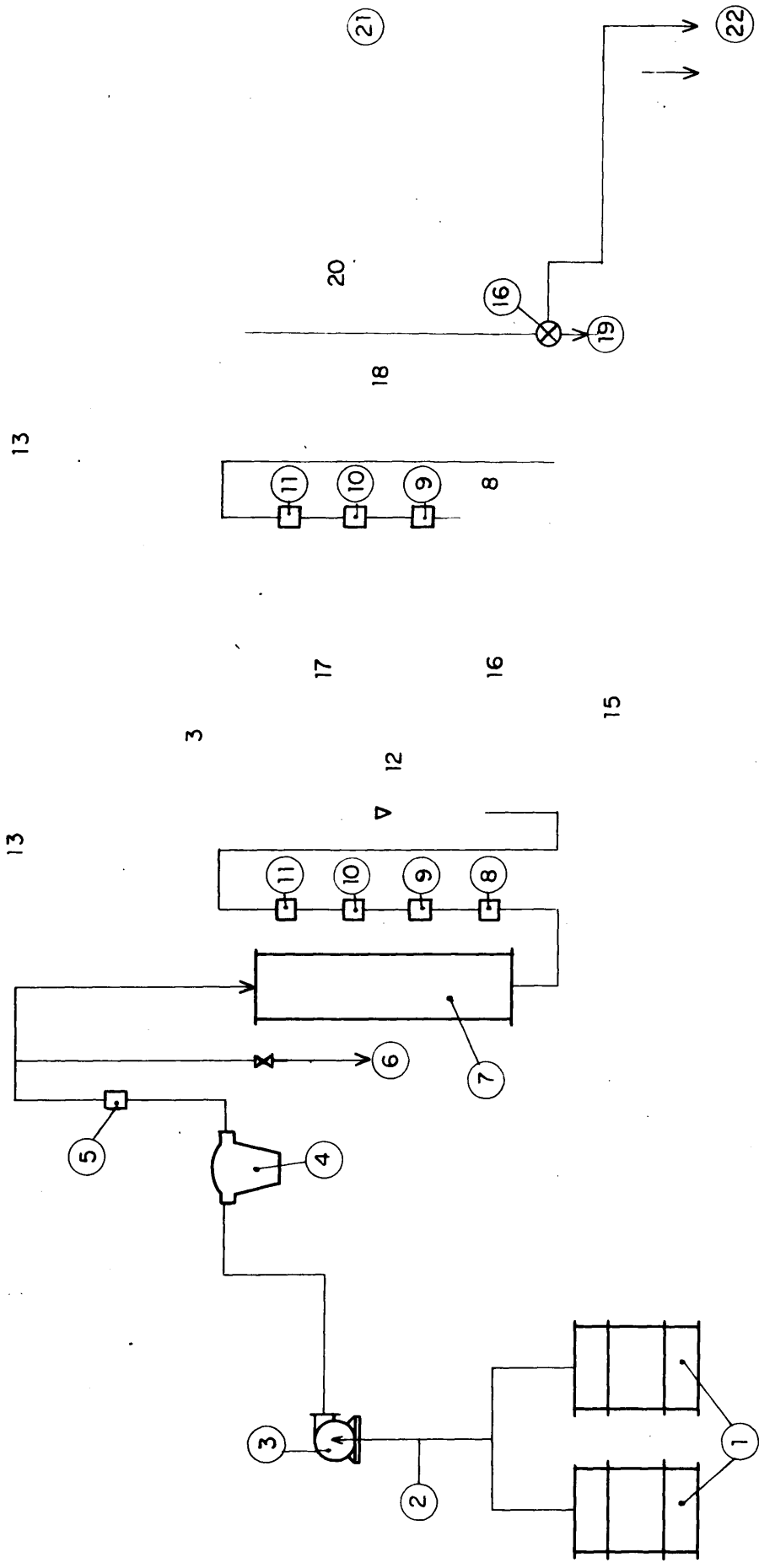


FIG.14.- DIAGRAMA DE FLUJO DEL ENSAYO Nº 5. EQUIPO.



FIGURA 14 - LEYENDA

- 1 - Bidón de 200 l.
- 2 - Toma de muestra de líquido clarificado.
- 3 - Bomba volumétrica.
- 4 - Filtro "Cuno" de 5  $\mu$ .
- 5 - Célula de conductividad factor K = 1,0.
- 6 - Toma de muestra de líquido filtrado.
- 7 - Columna de 1½"  $\varnothing$  x 24" de longitud con 390 ml. de resina Dowex 50.
- 8 - Célula de conductividad, factor K = 0,01.
- 9 - Célula de conductividad, factor K = 0,1.
- 10 - Célula de conductividad, factor K = 1,0.
- 11 - Célula de conductividad, factor K = 10,0.
- 12 - Rotámetro "Fischer and Porter" CD 1962.
- 13 - Célula para medida continua de pH.
- 14 - pH-metro "Leeds and Northrup" conectado a un registrador Honeywell.
- 15 - Toma de muestra proporcional del efluente de la columna catiónica.
- 16 - Válvula de tres vías.
- 17 - Columna de 1"  $\varnothing$  x 24" de longitud con 280 ml. de resina Dowex 1.
- 18 - Rotámetro "Fischer and Porter" SA 19502.
- 19 - Toma de muestra proporcional del efluente de la columna aniónica.
- 20 - Columna de 1"  $\varnothing$  x 12" de longitud con 130 ml. de carbón activo.
- 21 - Toma de muestra del efluente final.
- 22 - Desagüe.

NOTA.- Las células 8, 9, 10 y 11 van conectadas a un registrador "Honeywell" para medida continua de la conductividad.



R6-M

6-AX-1

6-AX-8

6-AC-4

N LECHOS SEPARADOS

FIG 1

#### 5.4. PREPARACION DE LA ALIMENTACION.

A 390 litros de LLW se añadieron:

875 ml de ILW-1

520 ml de ILW-2

25  $\mu$  de  $^{106}\text{Ru}$  (con una radiactividad específica de  $1,94 \times 10^8$  dpm/ml)

22  $\mu$  de  $^{60}\text{Co}$  (con una radiactividad específica de  $4,69 \times 10^8$  dpm/ml).

En la Tabla XXVIII se dan las composiciones en  $^{106}\text{Ru}$  y  $^{60}\text{Co}$  de las muestras ILW-1 e ILW-2.

TABLA XXVIII - COMPOSICION DE LAS MUESTRAS DE ILW.

Muestra	dpm/ml	
	$^{106}\text{Ru}$	$^{60}\text{Co}$
ILW-1	$5,7 \times 10^3$	$1,44 \times 10^4$
ILW-2	$2,2 \times 10^3$	$2,39 \times 10^3$

La solución, en 2 bidones de 200 l, se agitó durante 89 horas a 20 rpm. En la Tabla XXIX se da la composición radioquímica de la alimentación así preparada y en la Tabla XXX la composición química.

TABLA XXIX - COMPOSICION RADIOQUIMICA DE LA ALIMENTACION DEL ENSAYO NUMERO 5.

---

$^{144}\text{Ce}$	.....	10,11 dpm/ml	
$^{106}\text{Ru}$	.....	44,2	"
$^{137}\text{Cs}$	.....	23,6	"
$^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$	.....	0,43	"
$^{125}\text{Sb}$	.....	3,5	"
$^{60}\text{Co}$	.....	70,9	"
$^{131}\text{I}$	.....	126,2	"
$^{90}\text{Sr}$	.....	111	"
TR	.....	32	cpm/ml
$\beta$ total	.....	85	"
$\gamma$ total	.....	52	"

---

TABLA XXX - COMPOSICION QUIMICA DE LA ALIMENTACION DEL ENSAYO NUMERO 5.

---

Dureza total .....	130 ppm	Cu .....	< 0,1 ppm
Dureza Ca .....	93 "	Al .....	< 0,1 "
Alcalinidad .....	98 "	Si .....	0,14 "
CO <sub>2</sub> disuelto .....	< 1 "	SO <sub>4</sub> <sup>"</sup> .....	33 "
Sólidos totales ....	200 "	Fe .....	0,15 "
HCO <sub>3</sub> <sup>'</sup> .....	94 "	Ni .....	< 0,07 "
CO <sub>3</sub> <sup>"</sup> .....	4 "	Cr .....	< 0,05 "
Materia no volátil .	117 "	Cl <sup>'</sup> .....	9 "
Mg .....	8 "	NO <sub>3</sub> <sup>'</sup> .....	14,8 "
Na .....	10 "	F <sup>'</sup> .....	0,96 "
U .....	0,012 "	pH .....	7,40
PO <sub>4</sub> <sup>"</sup> .....	0,41 "	Conductividad .	319 $\mu$ mhos/cm.

---

## 5.5. REALIZACION DEL ENSAYO.

Después de realizar la etapa de coagulación-clarificación el ensayo se llevó a cabo en marcha continua durante 52 horas. En la Tabla XXXI se dan los caudales y la forma de tomar las muestras.

### 5.5.1. Coagulación-clarificación.

El Potencial Zeta de la alimentación fué de  $-12,8$  mV. Se determinaron las mejores condiciones para la coagulación y según el método descrito en 3.1.3.6., éstas se logran haciendo la solución 20 ppm en sulfato de aluminio y 0,5 ppm en sílice activa, con lo que el Potencial Zeta baja a  $2,6$  mV.

A 375 litros de alimentación en 2 bidones de acero inoxidable de 200 litros se añadió la cantidad calculada de sulfato de aluminio y se agitó a 1.750 rpm durante 2 minutos. A continuación se añadió la sílice y se agitó a la misma velocidad durante 2 minutos. Después la solución se floculó durante 15 minutos a 60 rpm y durante otros 15 minutos a 20 rpm. Finalmente se dejó decantar durante la noche. Los sólidos recogidos después de filtrar a vacío y secar pesaron  $7,06$  g.

En la Tabla XXXII se dan los resultados radioquímicos de las muestras filtradas tomadas periódicamente a lo largo del ensayo.

TABLA XXXI - TOMA DE MUESTRAS DEL ENSAYO NUMERO 5.

Columna	Volumen de le- cho, ml	Caudal	Tiempo/ muestra	Vol. procesado/muestra		Caudal muestra
				ml	Vol. lecho	
Catiónica	390	120 ml. min <sup>-1</sup> ó 3,25 $\frac{\text{min}}{\text{vol. lecho}}$	30 min	3600	9,2	68 ml/min
Aniónica	280	52 ml . min <sup>-1</sup> ó 5,38 $\frac{\text{min}}{\text{vol. lecho}}$	60 min	3120	11,1	37 "
Carbón ac- tivo	130	15 ml . min <sup>-1</sup> ó 8,67 $\frac{\text{min}}{\text{vol. lecho}}$	120 min	1800	13,9	15 "





Comparando las radiactividades específicas medias de las muestras filtradas para cada uno de los isótopos estudiados con las de la alimentación, que se dan en la Tabla XXIX, se deduce que en la etapa de coagulación-clarificación-filtración, sólo se produce descontaminación de  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  y  $^{60}\text{Co}$ , habiéndose logrado unos factores de descontaminación de

1,38 para  $^{144}\text{Ce}$   
1,91 para  $^{106}\text{Ru}$   
2,15 para  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$   
1,41 para  $^{60}\text{Co}$

Como en los ensayos anteriores no hubo descontaminación para  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{90}\text{Sr}$ . La coagulación con sulfato de aluminio y sílice activa no produce efecto en la descontaminación de otros dos isótopos considerado en este ensayo,  $^{125}\text{Sb}$  y  $^{131}\text{I}$ . La concordancia de resultados entre los distintos ensayos se pone de manifiesto en la Tabla XXXIII.

#### 5.5.2. Intercambio iónico.

El pH y la conductividad se midieron y registraron continuamente después de las columnas catiónica y aniónica, respectivamente. La conductividad se determinó periódicamente después de la etapa de filtración. El valor medio (86 determinaciones) de la conductividad del líquido filtrado fué 360  $\mu\text{mhos/cm}$ .

TABLA XXXIII - EFECTO DE LA COAGULACION.  
COMPARACION DE RESULTADOS.

Isótopo	Factor de descontaminación		
	Ensayos 1,2,3	Ensayo 4	Ensayo 5
$^{137}\text{Cs}$	NO	NO	NO
$^{60}\text{Co}$	1,24	1,8	1,41
$^{106}\text{Ru}$	-	2,14	1,91
$^{144}\text{Ce}$	3,6	1,76	1,38
$^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$	10	2,16	2,15
$^{90}\text{Sr}$	NO	NO	NO
$^{125}\text{Sb}$	-	-	NO
$^{131}\text{I}$	-	-	NO

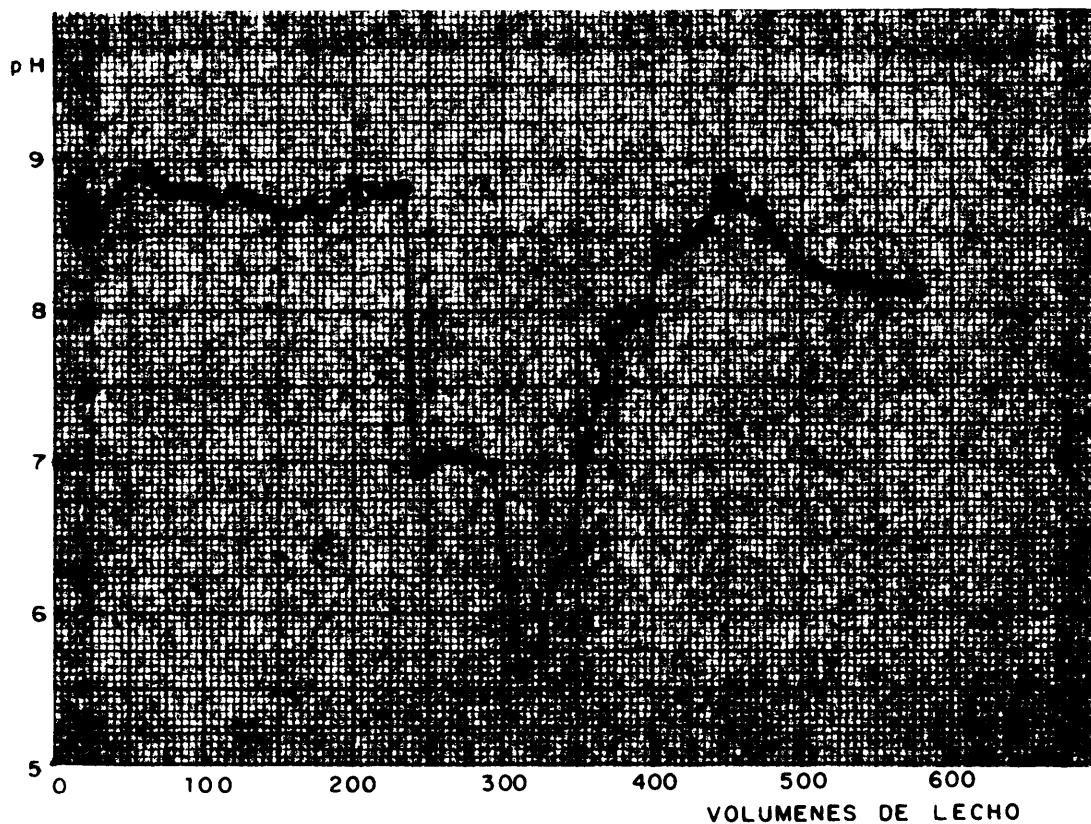
En la figura 16 se representan los valores de pH frente a los volúmenes de lecho catiónico, y en la figura 17 los valores de pH frente a los volúmenes de lecho aniónico. Según estas representaciones el punto de ruptura del lecho catiónico ocurre a 570 volúmenes de lecho, y el punto de ruptura del lecho aniónico a 300 volúmenes de lecho.

En la figura 18 se representan los ciclos de carga de los ensayos 4 y 5, tomando en abscisas los volúmenes de lecho aniónico y en ordenadas los valores de  $C/Co \times 100$  de la conductividad. Se observa una buena correspondencia entre el valor de 300 obtenido para el punto de ruptura según la curva de pH de la figura 17 y el que se deduce de esta gráfica. Por otra parte, dicho valor coincide con el correspondiente al ensayo número 4. La única diferencia entre ambos ensayos es que la calidad del agua desmineralizada es mejor para el ensayo con lecho mixto. En efecto, para el ensayo con lecho mixto se pudo llegar a obtener agua de  $0,3 \mu\text{mhos/cm}$ , y en el caso de lechos separados el valor mínimo fué de  $0,58 \mu\text{mhos/cm}$ . Estos resultados concuerdan con la teoría general de intercambio iónico; en efecto, la desmineralización es más completa cuando se emplea la técnica de lecho mixto.

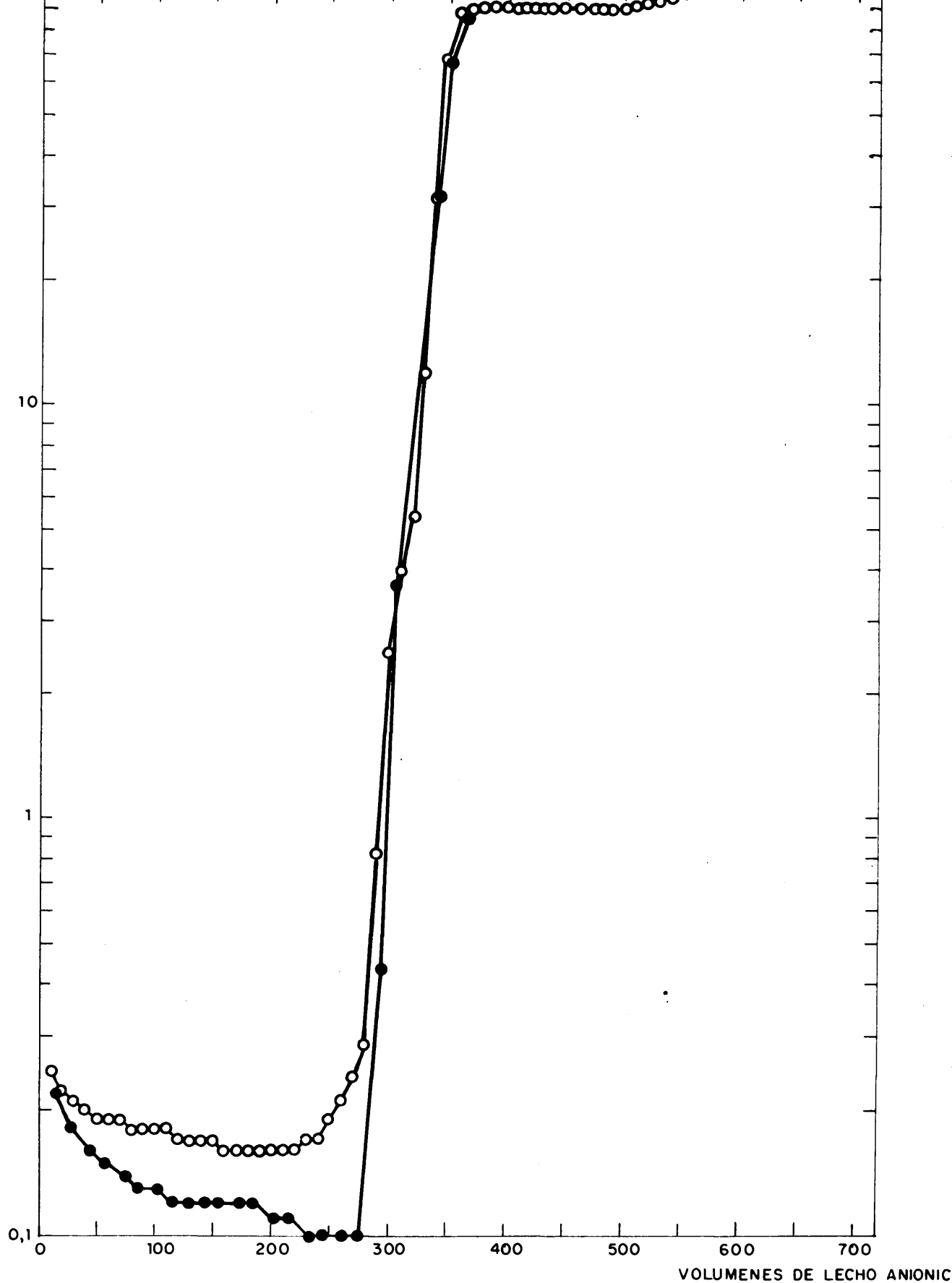
En las Tablas XXXIV y XXXV se presentan los resultados de los análisis radioquímicos de las muestras de efluentes de las columnas catiónica y aniónica, respectivamente. Y en las Tablas XXXVI y XXXVII, los correspondientes a los análisis químicos.

100 200 300 400 500 600 700 800 900

16.- ENSAYO N°5. pH VS. VOLUMENES DE LECHO CATIONICO



16.-17.- ENSAYO N°5. pH VS. VOLUMENES DE LECHO ANIONICO.



**G.18.- COMPARACION DE LOS CICLOS DE CARGA DE LOS ENSAYOS  
Nº 4 Y Nº 5, A PARTIR DE LAS CONDUCTIVIDADES DEL  
EFLUENTE.**

TABLA XXXIV - ENSAYO NUMERO 5. COLUMNA CATIONICA. RESULTADOS RADIOQUIMICOS.

Volúmenes lecho catiónico	dpm/ml										cpm/ml	
	144Ce	106Ru	137Cs	95Zr-95Nb	125Sb	60Co	131I	90Sr	TR	$\beta$	$\gamma$	
38	1,45	11,44	0,09	0,03	3,11	8,68	83,38	<0,006	0,001	5,4	3	
137	1,59	11,09	0,09	0,03	3,13	8,90	84,42	<0,006	0,002	5,4	9	
349	1,61	11,00	0,10	0,03	3,10	9,83	86,01	<0,006	0,005	6	10	
386	1,54	11,55	0,09	0,03	3,09	9,93	84,72	<0,006	0,007	6	11	
423	1,65	10,43	0,09	0,03	3,19	10,54	85,59	<0,006	0,009	6,1	11	
460	1,78	10,69	0,11	0,03	3,12	11,17	89,90	<0,006	0,012	6,6	12	
497	1,17	11,81	0,10	0,04	2,99	12,95	98,77	0,025	0,018	6,8	12	
515	1,63	12,60	0,11	0,04	3,28	14,99	97,81	0,020	0,023	7,2	12	
534	1,53	17,53	0,60	0,05	3,15	19,33	90,71	0,006	0,035	9,2	16	
552	2,22	23,00	1,90	0,06	3,25	25,86	68,62	0,034	0,054	12,5	22	
571	2,46	31,22	7,54	0,07	2,92	31,84	95,99	0,043	0,080	17,6	29	
589	2,53	29,03	21,27	0,13	2,23	31,91	19,76	0,057	0,100	18,2	31	
608	1,81	23,59	43,47	0,08	2,26	33,39	71,56	0,120	0,120	21	37	
685	4,15	15,73	116,9	0,15	0,96	74,67	94,39	1,130	0,420	44	82	
762	4,65	19,80	37,41	0,24	1,50	119,9	94,90	4,730	1,350	33	74	
835	4,61	19,59	25,03	0,19	2,84	106,3	100,2	11,800	3,270	32	70	
946	3,54	23,87	25,74	0,13	3,04	60,33	100,8	22,700	7,240	36	46	

TABLA XXXV - ENSAYO NUMERO 5. COLUMNA ANIONICA. RESULTADOS RADIOQUIMICOS.

Volúme- nes le- cho a- niónico	dpm/ml										cpm/ml	
	<sup>144</sup> Ce	<sup>106</sup> Ru	<sup>137</sup> Cs	<sup>95</sup> Zr- <sup>95</sup> Nb	<sup>125</sup> Sb	<sup>60</sup> Co	<sup>131</sup> I	<sup>90</sup> Sr	TR			
31	0,09	0,17	0,02	0,008	0,03	0,22	0,28	< 0,06	0,001	0,07	0,4	0,4
79	0,06	0,09	0,02	0,02	0,03	0,26	0,27	< 0,06	0,001	0,05	0,5	0,5
207	0,29	0,18	0,03	0,01	0,04	0,59	0,28	< 0,06	0,005	0,1	0,4	0,4
232	0,10	0,17	0,03	0,009	0,04	0,72	0,29	< 0,06	0,004	0,2	0,5	0,5
253	0,09	0,25	0,05	0,02	0,04	0,71	0,50	< 0,06	0,005	0,3	0,4	0,4
275	0,08	0,77	0,03	0,02	0,05	1,16	0,36	< 0,06	0,009	0,4	0,8	0,8
297	0,37	2,00	0,05	0,03	0,06	2,97	0,43	< 0,06	0,012	1,2	1,6	1,6
308	0,45	1,99	0,21	0,03	0,07	4,01	0,45	< 0,06	0,009	1,6	3	3
319	0,27	3,83	0,29	0,02	0,09	4,63	0,56	< 0,06	0,011	2	3	3
331	0,42	5,54	1,54	0,04	0,10	6,81	0,61	< 0,06	0,011	3,8	9	9
342	0,56	10,42	4,64	0,02	0,18	8,55	0,90	< 0,06	0,011	6	5	5
353	1,49	15,85	14,37	0,04	14,37	11,37	4,37	0,06	0,021	13	20	20
364	1,90	16,64	35,47	0,07	39,81	9,48	8,50	0,09	0,018	17	34	34
415	1,09	4,46	120,7	0,07	2,61	17,33	243,8	1,2	0,310	35	52	52
457	1,91	4,56	70,63	0,07	2,48	29,65	53,6	4,1	1,3	24	39	39
501	1,89	4,56	25,61	0,06	3,07	26,44	41,91	10,4	3,5	18	24	24
568	1,54	6,64	25,75	0,03	3,56	13,94	40,58	26,7	8,1	26	19	19

TABLA XXXVI - ENSAYO NUMERO 5. COLUMNA CATIONICA.  
RESULTADOS QUIMICOS.

Volúme- nes de lecho caciónico	ppm							
	Na	PO <sub>4</sub> '''	Ca	Mg	Dureza total.	OH <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> ''	HCO <sub>3</sub> '
112	< 1	< 0,04	< 0,2	< 0,2	< 0,5	< 1	< 1	< 1
131	< 1	< 0,04	< 0,2	< 0,2	< 0,5	< 1	< 1	< 1
322	< 1	0,05	< 0,2	< 0,2	< 0,5	< 1	< 1	< 1
368	< 1	< 0,04	< 0,2	< 0,2	< 0,5	< 1	< 1	< 1
405	< 1	< 0,04	< 0,2	< 0,2	< 0,5	< 1	< 1	< 1
442	< 1	< 0,04	< 0,2	< 0,2	< 0,5	< 1	< 1	< 1
478	< 1	< 0,04	< 0,2	< 0,2	< 0,5	< 1	< 1	< 1
506	1	< 0,04	< 0,2	< 0,2	< 0,5	< 1	< 1	< 1
525	5	< 0,04	< 0,2	< 0,2	< 0,5	< 1	< 1	< 1
543	13	< 0,04	< 0,2	< 0,2	< 0,5	< 1	< 1	< 1
562	35	< 0,04	< 0,2	< 0,2	1,2	< 1	< 1	< 1
580	69	< 0,04	< 0,2	0,4	2	< 1	< 1	65,4
598	70	< 0,04	< 0,2	1,3	5,97	< 1	< 1	92,6
617	70	0,05	< 0,2	3,3	14	< 1	< 1	92,6
675	45	< 0,04	2	11	51	< 1	< 1	93,9
743	13	< 0,04	8	28	137	< 1	< 1	94,5
817	13	< 0,14	21	24	150	< 1	< 1	94,8
928	14	< 0,04	36	17	160	< 1	< 1	95



TABLA XXXVII - ENSAYO NUMERO 5. COLUMNA ANIONICA.  
RESULTADOS QUIMICOS.

Volúme- nes de lecho aniónico	ppm							
	Na	PO <sub>4</sub> <sup>'''</sup>	Ca	Mg	Dureza total	OH <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>''</sup>	CO <sub>3</sub> H <sup>'</sup>
70	< 1	< 0,04	< 0,2	< 0,2	< 0,5	< 1	< 1	0,8
88	< 1	0,16	< 0,2	< 0,2	< 0,5	< 1	< 1	1,8
196	< 1	0,12	< 0,2	< 0,2	< 0,5	< 1	< 1	1,8
241	< 1	0,06	< 0,2	< 0,2	< 0,5	< 1	< 1	1,9
264	< 1	0,25	< 0,2	< 0,2	< 0,5	< 1	< 1	2
286	< 1	0,05	< 0,2	< 0,2	< 0,5	< 1	< 1	2,4
319	3	0,04	< 0,2	< 0,2	< 0,5	< 1	< 1	8
342	19	0,04	< 0,2	< 0,2	1,22	< 1	< 1	62,7
364	67	0,05	< 0,2	1,8	7,94	< 1	< 1	150
404	38	0,04	1	13	58	< 1	< 1	144
446	10	0,05	6	26	120	< 1	< 1	142
490	11	0,04	28	19	150	< 1	< 1	158
557	9	0,04	37	9	130	< 1	< 1	143

#### 5.5.2.1. Columna catiónica.

Con los datos de las Tablas XXX, XXXII, XXXIV y XXXVI se han calculado los factores de descontaminación y los valores de

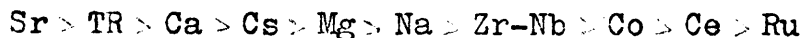
$$\frac{C.}{Co} \times 100$$

para cada radioisótopo, y para el sodio, el calcio y el magnesio.

Los resultados de esos cálculos aparecen en la Tabla XXXVIII. Según dicha tabla se desprenden los hechos siguientes:

a) No ha habido descontaminación de I y Sb, lo que resulta lógico dado que estos elementos se presentan en forma aniónica.

b) La selectividad de la resina catiónica para con los distintos elementos descontaminados responde a la secuencia:



que responde a la teoría general de intercambio iónico. En efecto, para los cationes divalentes la secuencia es,



TABLA XXXVIII - ENSAYO NUM. 5. COLUMNA CATIONICA. FACTORES DE DESCONTAMINACION Y SEPARACION.

Ca	Mg		Na		144Ce		106Ru		137Cs		95Zr 95Nb		125Sb		60Co		131I		90Sr		TR		TOTAL	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
465	<0,2	>40	<2,5	>10	5,05	19	2,02	49,5	266	0,3	7	15	1,25	79	5,8	17,2	1,5	67	>5.600	<0,02	30.000	0,003	14	7,3
465	<0,2	>40	<2,5	>10	4,61	21	2,08	48	266	0,3	7	15	1,25	80	5,7	17,6	1,5	68	>5.600	<0,02	15.000	0,007	14	7,3
465	<0,2	>40	<2,5	>10	4,55	21	2,10	47,6	240	0,4	7	15	1,26	79	5,1	19,5	1,5	69	>5.600	<0,02	6.000	0,017	12	8,1
465	<0,2	>40	<2,5	>10	4,75	21	2	50	266	0,3	7	15	1,26	79	5,1	19,7	1,5	68	>5.600	<0,02	4.286	0,023	12	8,1
465	<0,2	>40	<2,5	>10	4,44	22	2,21	45,2	266	0,3	7	15	1,22	81	4,8	20,9	1,5	68	>5.600	<0,02	3.333	0,03	12	8,2
465	<0,2	>40	<2,5	>10	4,11	24	21,6	46,2	218	0,5	7	15	1,25	80	4,5	22,1	1,4	72	>5.600	<0,02	2.500	0,04	11	8,9
465	<0,2	>40	<2,5	>10	6,26	15	1,96	51	240	0,4	5	20	1,30	76	3,9	25,6	1,3	79	5.600	0,018	1.667	0,06	11	9,2
465	<0,2	>40	<2,5	10	4,49	22	1,83	54,6	218	0,5	5	20	1,19	84	3,4	29,7	1,3	78	5.600	0,018	1.304	0,077	10	9,7
465	<0,2	>40	<2,5	2	4,79	20	1,32	75,7	40	2,5	4	25	1,24	81	2,6	38,3	1,4	73	5.600	0,018	857	0,117	8	12,4
465	<0,2	>40	<2,5	1	3,30	30	1	100	13	8	3	30	1,20	83	1,9	51,2	1,8	55	3.733	0,027	556	0,179	6	16,9
465	<0,2	20	5		2,97	33			3	33	3	30	1,34	75	1,6	63,0	1,3	77	2.800	0,036	375	0,267	4	23,8
465	<0,2	6,1	16,4		2,89	34			1	100	1,5	65	1,75	57	1,6	63,2	6,4	16	1.860	0,054	300	0,333	4	24,6
465	<0,2	2,4	41,2		4,04	24					2,5	40	1,73	58	1,5	66,1	1,8	57	933	0,11	250	0,4	4	28,3
46,5	2,2	1	100		1,76	56					1,3	75	4,06	25			1,3	76	100	1	71	1,399	2	59,4
11,6	8,6				1,57	63					0,8	120	2,60	38			1,3	76	24	4	22	4,5	2	44,6
4,4	22,7				1,59	62					1,0	95	1,37	73			1,3	80	10	10	9	10,9	2	43,2
2,6	39				2,07	48					1,5	65	1,28	78			1,2	81	5	20	4	25	2	48,6

VL = Volúmenes de lecho catiónico.

1 = Factor de descontaminación ( $\frac{C_0}{C}$ )

2 =  $\frac{C}{C_0} \times 100$

y para los monovalentes,



La única anomalía es la posición del Mg con respecto al Co.

c) Al final del ensayo (946 volúmenes de lecho) no se habían presentado rupturas del 100 % para Ca, Ce, Zr-Nb, Sr y TR.

d) Se presenta un efecto de autoelución para los elementos siguientes: Na, Ru, Cs y Co.

#### 5.5.2.2. Columna aniónica.

Para calcular los valores de DF y  $C/\text{Co} \times 100$  de cada elemento en la columna aniónica hay que tener en cuenta que la alimentación en este caso no es constante, sino que corresponde al efluente de la columna catiónica. Comparando los resultados de las Tablas XXXIV y XXXV se deduce inmediatamente que sólo se debe tener en cuenta la descontaminación producida de  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{60}\text{Co}$  y  $^{131}\text{I}$ . En las Tablas XXXIX, XL, XLI y XLII se dan los resultados obtenidos para los citados elementos. Los resultados se ven afectados por los errores experimentales y de análisis de las muestras tomadas de los efluentes de las dos columnas. La selectividad de la resina para los distintos radioisótopos ha seguido la secuencia

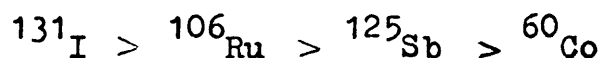


TABLA XXXIX - COLUMNA ANIONICA. RESULTADOS PARA  $^{106}\text{Ru}$ .

VL	C	Co	FD	$\frac{C}{Co} \times 100$
31	0,17	11,44	67	1,5
79	0,09	11,09	123	0,8
207	0,18	11,00	61	1,6
232	0,17	11,55	68	1,5
253	0,25	10,43	42	2,4
275	0,77	10,69	14	7,1
297	2,00	11,81	6	17
308	1,99	12,60	6	17
319	3,83	17,53	5	20
331	5,54	23,00	4	25
342	10,42	31,22	3	33,3
353	15,85	29,03	2	50
364	16,64	23,59	1,4	71

VL = Volúmenes de lecho aniónico.

C = Concentración del efluente aniónico en dpm/ml.

Co = Concentración del efluente catiónico en dpm/ml.

FD = Factor de descontaminación (Co/C).

TABLA XL - COLUMNA ANIONICA. RESULTADOS PARA  $^{125}\text{Sb}$ .

VL	C	Co	FD	$\frac{C}{Co} \times 100$
31	0,03	3,11	104	0,96
79	0,03	3,13	104	0,96
207	0,04	3,10	78	1,28
232	0,04	3,09	77	1,29
253	0,04	3,19	80	1,25
275	0,05	3,12	62	1,61
297	0,06	2,99	50	2
308	0,07	3,28	47	2,13
319	0,09	3,15	35	2,86
331	0,10	3,25	33	3
342	0,18	2,92	16	6,25
353	14,37	2,23	1	100

TABLA XLI - COLUMNA ANIONICA. RESULTADOS PARA  $^{60}\text{Co}$ .

VL	C	Co	FD	$\frac{C}{Co} \times 100$
31	0,22	8,68	39,5	2,5
79	0,26	8,90	43,2	2,3
207	0,59	9,83	16,7	5,9
232	0,72	9,93	13,8	7,2
253	0,71	10,54	14,8	6,8
275	1,16	11,17	9,6	10,4
297	2,97	12,95	4,4	22,7
308	4,01	14,99	3,7	27
319	4,63	19,33	4,2	23,8
331	6,81	25,86	3,8	26,3
342	8,55	31,84	3,7	27
353	11,37	31,91	2,8	35,7
364	9,48	33,39	3,5	28,6
415	17,33	74,67	4,3	23,3
457	29,65	119,9	4,0	25
501	26,44	106,3	4,0	25
568	13,94	60,33	4,3	23,3

TABLA XLII - COLUMNA ANIONICA. RESULTADOS PARA  $^{131}\text{I}$ .

VL	C	Co	FD	$\frac{C}{Co} \times 100$
31	0,28	83,38	298	0,34
79	0,27	84,42	313	0,32
207	0,28	86,01	307	0,33
232	0,29	84,72	292	0,34
253	0,50	85,59	171	0,58
275	0,36	89,90	250	0,40
297	0,43	98,77	230	0,43
308	0,45	97,81	217	0,46
319	0,56	90,71	162	0,62
331	0,61	68,62	112	0,89
342	0,90	95,99	107	0,93
353	4,37	19,76	4,5	22,2
364	8,50	71,56	8,4	12
457	53,6	94,90	1,8	55,6
501	41,91	100,2	2,4	41,7
568	40,58	100,8	2,5	40



El efecto de autoelución se ha presentado para el  $^{125}\text{Sb}$ .

### 5.5.3. Adsorción en carbón activo.

En la Tabla XXXVIII se dan los resultados analíticos de las muestras tomadas del efluente de la columna de carbón activo.

Comparando los resultados de esta Tabla con los de la Tabla XXXV, que corresponden a los valores de la alimentación a la columna de carbón activo se deduce que hay descontaminación efectiva solamente para  $^{106}\text{Ru}$  y  $^{60}\text{Co}$ . En la Tabla XLIV se dan los factores de descontaminación obtenidos para estos dos radioisótopos. Los valores de Co, alimentación, corresponden a los del efluente de la columna aniónica. Los factores de descontaminación calculados se ven afectados por los errores analítico y experimental de ambas columnas, aniónica y de carbón activo.

### 5.6. ENSAYOS DE ELUCION.

Terminado el ciclo de carga se estudió el ciclo de elución. La columna catiónica se eluyó con  $\text{HNO}_3$  6M, empleando 10 volúmenes de lecho y la columna aniónica se eluyó con  $\text{NaOH}$  2M empleando 20 volúmenes de lecho. En la Tabla XLV se dan los resultados obtenidos en la elución catiónica y en la Tabla XLVI los de la elución aniónica. Estos resultados

TABLA XLIII - ENSAYO NUM.5 - COLUMNA DE CARBON ACTIVO. RESULTADOS.

Volumen de lecho.	dpm/ml							cpm/ml				ppm
	<sup>144</sup> Ce	<sup>106</sup> Ru	<sup>137</sup> Cs	<sup>95</sup> Zr- <sup>95</sup> Nb	<sup>125</sup> Sb	<sup>60</sup> Co	<sup>131</sup> I	<sup>90</sup> Sr	TR	β	χ	
14	0,06	0,07	0,02	0,007	0,03	0,02	0,38	<0,4	0,002	0,5	0,05	<1
48	0,12	0,17	0,03	0,01	0,04	0,02	0,29	<0,4	0,002	0,5	0,05	<1
126	0,03	0,19	0,008	0,003	0,01	0,006	0,23	<0,4	0,002	0,5	0,06	<1
140	0,06	0,11	0,02	0,006	0,03	0,01	0,58	<0,4	0,001	0,5	0,03	<1
153	0,03	0,05	0,009	0,003	0,01	0,03	0,24	<0,4	0,003	0,5	0,07	<1
167	0,1	0,34	0,03	0,01	0,04	0,02	0,31	<0,4	0,001	0,5	0,1	<1
181	0,09	0,32	0,02	0,006	0,03	0,01	0,47	<0,4	0,002	0,5	0,2	<1
195	0,17	1,23	0,04	0,03	0,06	3,76	0,72	<0,4	0,003	2	0,93	2
209	0,22	2,91	1,01	0,02	0,07	2,24	0,45	<0,4	0,003	2	1,3	14
223	0,21	5,65	16,04	0,02	3,81	0,59	0,79	0,4	0,008	8	5	60
254	1,49	3,21	96,58	0,04	13,91	1,31	13,32	0,69	0,2	37	24	36
280	1,01	1,55	94,62	0,04	3,47	4,20	210,5	2,67	0,9	34	23	16
308	0,76	1,87	26,39	0,03	3,39	4,98	64,21	8,69	2,4	13	12	12
350	1,15	2,40	25,89	0,02	3,29	1,95	47,00	24,6	6,7	12	19	12

TABLA XLIV - ENSAYO NUM. 5 - COLUMNA DE CARBON  
ACTIVO. FACTORES DE DESCONTAMINACION  
PARA  $^{106}\text{Ru}$  y  $^{60}\text{Co}$ .

Volúme- nes de lecho.	$^{106}\text{Ru}$			$^{60}\text{Co}$		
	Co	C	FD	Co	C	FD
14	0,17	0,07	2,4	0,22	0,02	11
48	0,09	0,17	1	0,26	0,02	13
126	0,18	0,19	1	0,59	0,006	98
140	0,17	0,11	1,5	0,72	0,01	72
153	0,25	0,05	5	0,71	0,03	24
167	0,77	0,34	2,3	1,16	0,02	58
181	2,00	0,32	6,3	2,97	0,01	297
195	3,83	1,23	3,1	4,63	3,76	1
209	10,42	2,91	3,6	8,55	2,24	4
223	16,64	5,65	2,9	9,48	0,59	16
254	4,46	3,21	1,4	17,33	1,31	13
280	4,56	1,55	2,9	29,65	4,20	7
308	4,56	1,87	2,4	26,44	4,98	5
350	6,64	2,40	2,8	13,94	1,95	7

TABLA XLV - ELUCION DE LA COLUMNA CATIONICA.

Volumen de lecho.	ppm	dpm/ml										cpm/ml	
		144Ce	106Ru	137Cs	95Zr-95Nb	125Sb	60Co	131I	90Sr	TR	$\beta$	$\gamma$	
0,125	82	435	402	257	16	71	3.200	31	14.700	3.900	6.900	1.900	
0,375	260	4.918	3.987	2.596	120	905	15.930	242	146.000	43.000	76.000	12.000	
0,625	104	3.326	2.998	1.932	72	713	10.180	181	99.500	30.000	54.000	8.500	
0,875	23	1.692	1.765	383	40	347	5.319	93	54.300	16.000	27.000	4.400	
1,125	10	1.044	1.226	133	31	231	3.350	55	30.500	9.200	17.000	2.700	
1,625	2	499	902	19	11	118	1.438	27	13.700	4.000	7.500	1.200	
2,125	<1	174	530	8	4	35	671	121	6.580	2.000	3.600	570	
2,625	<1	107	252	4	2	25	335	95	3.270	1.100	1.900	310	
3,125	<1	65	179	3	2	19	177	55	1.880	620	1.200	180	
3,625	<1	40	73	2	1	12	85	41	1.000	320	600	94	
4,625	<1	25	55	1	0,3	5	27	30	300	150	210	36	
5,25	<1	17	24	0,7	0,2	5	18	29	140	78	120	30	
6,25	<1	12	34	0,6	0,2	2	9	15	46	23	46	15	
7,25	<1	5	22	0,5	0,2	2	7	20	18	9	28	9	
8,25	<1	4	21	0,5	0,1	2	6	9	5	4	15	9	
9,25	<1	4	20	0,4	0,1	1	5	9	3	2	11	9	

TABLA XLVI - ELUCION DE LA COLUMNA ANIONICA.

Volumenes de lecho.	dpm/ml.							cpm/ml.			
	<sup>144</sup> Ce	<sup>106</sup> Ru	<sup>137</sup> Cs	<sup>95</sup> Zr- <sup>95</sup> Nb	<sup>125</sup> Sb	<sup>60</sup> Co	<sup>131</sup> I	<sup>90</sup> Sr	TR	$\beta$	$\gamma$
0,125	170	89	16	13	98	3.021	254	17	11	345	1.590
0,375	279	150	26	20	32	5.509	227	4	5	321	2.700
0,625	176	110	19	20	24	4.011	65	2	1,5	202	1.900
0,875	142	79	13	12	18	2.918	45	2	1,2	140	1.350
1,125	102	127	10	8	14	2.180	27	2	0,9	112	1.020
1,625	68	45	8	8	10	1.392	11	0,8	0,8	77	920
2,125	60	34	5	2	8	954	5	0,6	0,7	57	460
2,625	44	27	4	4	6	634	6	0,7	0,8	34	320
3,125	26	21	3	1	5	427	2	0,8	0,6	25	220
3,625	31	50	3	2	4	277	3	0,4	0,4	21	140
4,625	16	23	2	0,8	3	138	2	0,4	0,5	16	74
5,25	8	50	1	0,3	2	99	28	0,2	0,4	12	53
6,25	7	47	0,8	0,3	1	71	22	0,5	0,3	9	47
7,25	5	48	0,7	0,2	1	57	23	0,3	0,2	8	39
8,25	5	33	0,7	0,2	1	46	19	0,4	0,3	7	27
9,25	7	37	0,7	0,2	1	39	23	0,2	0,3	6	26
13,5	6	24	0,5	0,2	0,7	24	21	0,4	0,3	6	26
18,5	1	19	0,5	0,2	0,6	16	16	0,6	0,3	5	13

están representados en las figuras 19 y 20, para el caso de la columna catiónica, y en las figuras 21 y 22, para el caso de la columna aniónica.

Con respecto a la elución catiónica se desprende de los resultados obtenidos que con diez volúmenes de lecho de NO H 6M se eluyen todos los radioisótopos estudiados. Los mejores resultados corresponden al estroncio con un factor de separación en la elución de casi 50.000 y los peores para rutenio con un factor de sólo 200.

La elución aniónica con 20 volúmenes de lecho de sosa 2M fué eficaz para los radioisótopos estudiados, salvo para el caso del  $^{106}\text{Ru}$ .

Por los resultados obtenidos para el Ru se puede deducir la presencia de dos especies distintas. El mismo fenómeno se aprecia para el caso del  $^{131}\text{I}$ .

## 5.7. RESUMEN Y DISCUSION.

Se ha vuelto a demostrar la factibilidad de descontaminar residuos líquidos radiactivos de bajo nivel de radiactividad mediante un proceso que incluye las etapas de:

- coagulación - clarificación - filtración
- intercambio iónico
- adsorción en carbón activo.

La etapa de intercambio iónico se ha realizado, en este caso, empleando dos lechos fijos de resinas catiónica y aniónica fuertes. Concretamente, Dowex 50 y Dowex 1.

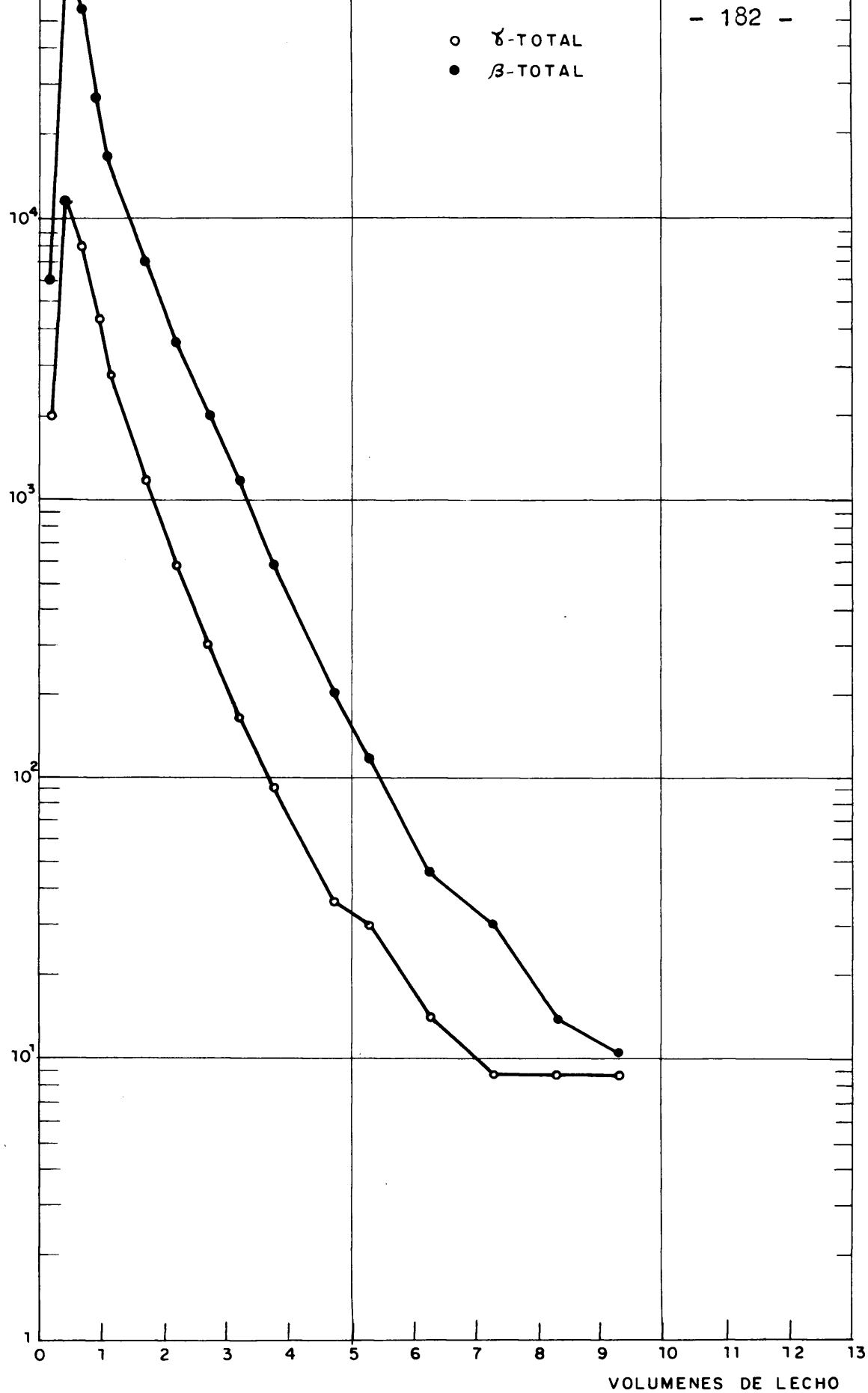


Fig.-19.- ENSAYO N°5. ELUCION DE LA RESINA CATIONICA.

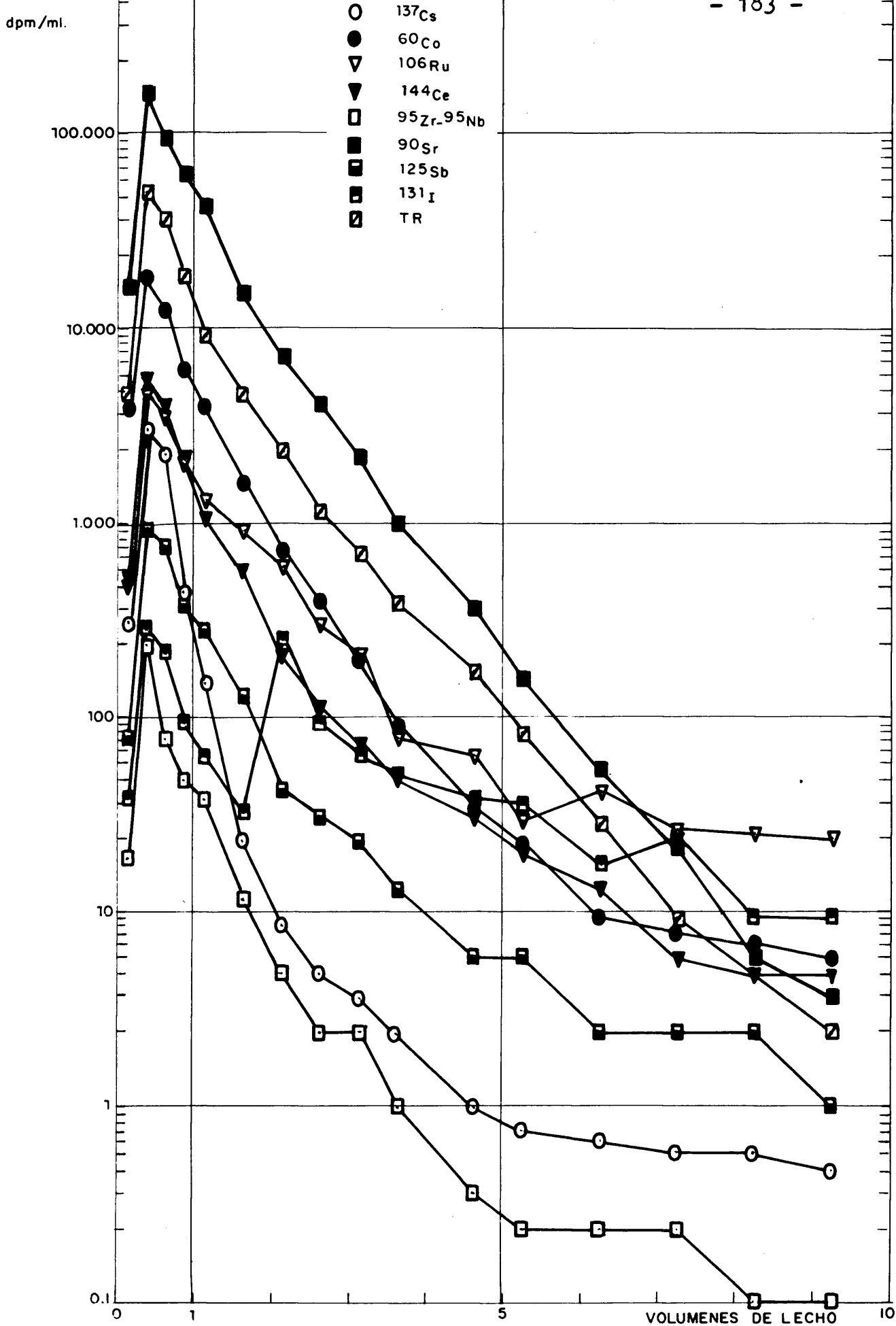


FIG.20.-ENSAYO Nº 5. CURVAS DE ELUCION DE LOS RADIOISOTOPOS EN LA COLUMNA CATIONICA.



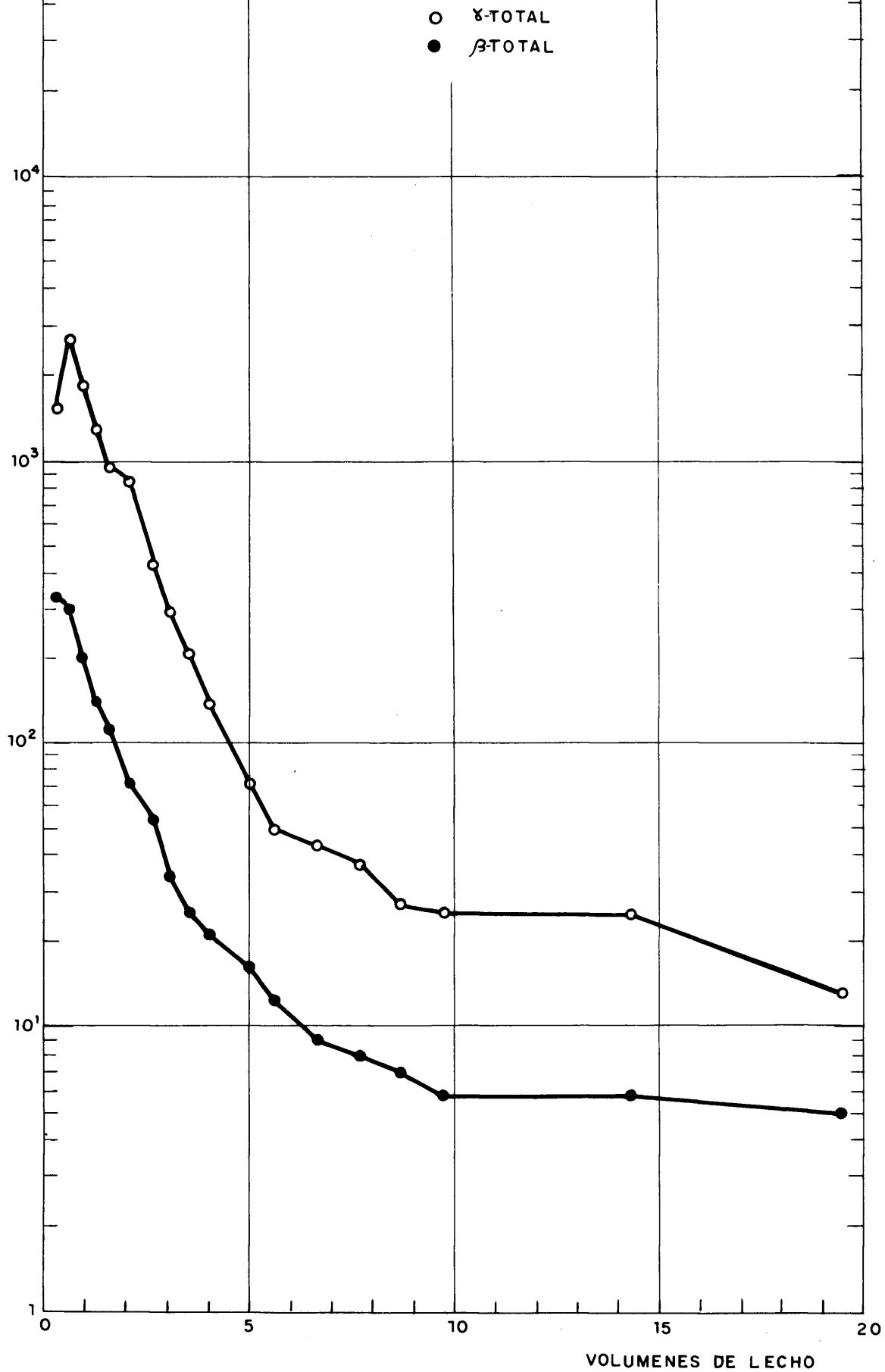


Fig. 21 .- ENSAYO N° 5. ELUCION DE LA RESINA ANIONICA.

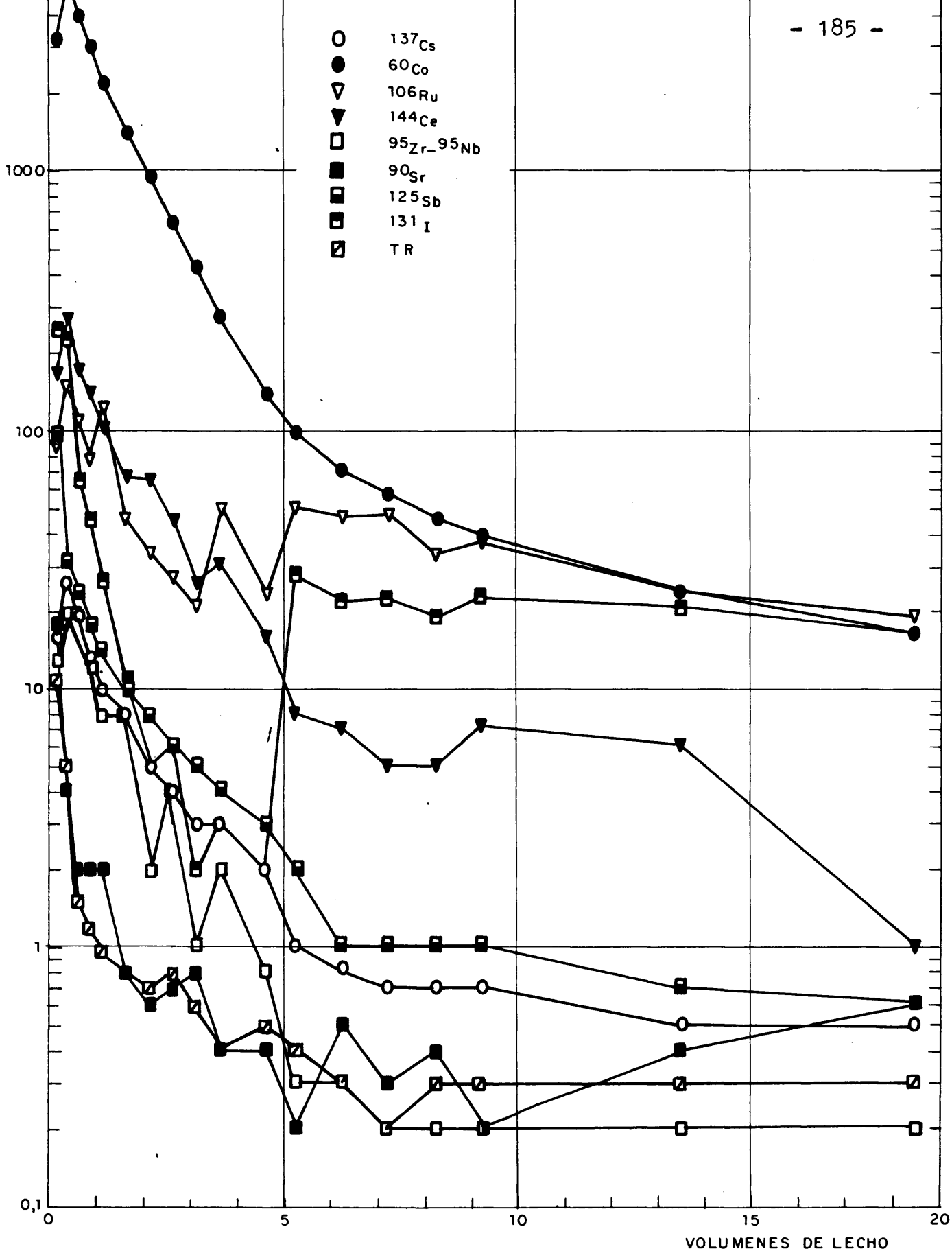


FIG.22 .- ENSAYO Nº 5. CURVAS DE ELUCION DE LOS RADIOISOTOPOS EN LA COLUMNA ANIONICA.

Se han empleado residuos reales cuya composición, expresada en porcentajes de las correspondientes MPC<sub>w</sub>, se da en la Tabla XLVII.

TABLA XLVII - COMPOSICION DE LOS RESIDUOS LLW ESTUDIADOS EN EL ENSAYO NUM. 5.

Radioisótopo		% MPC <sub>w</sub>
<sup>144</sup> Ce	.....	4,1
<sup>106</sup> Ru	.....	19,9
<sup>137</sup> Cs	.....	5,3
<sup>95</sup> Zr- <sup>95</sup> Nb	.....	0,03
<sup>125</sup> Sb	.....	0,16
<sup>60</sup> Co	.....	6,38
<sup>131</sup> I	.....	283
<sup>90</sup> Sr	.....	5.000

Para 150 volúmenes de lecho de carbón activo, equivalentes a 425 volúmenes de lecho catiónico y 250 volúmenes de lecho aniónico se obtuvieron para cada etapa, y para el proceso total los factores de descontaminación presentados, como resumen de resultados del ensayo, en la Tabla XLVIII.

TABLA XLVIII - ENSAYO NUM.5 - RESUMEN DE RESULTADOS.

Radioisótopo	dpm/ml										cpm/ml		
	144Ce	106Ru	137Cs	95Zr-95Nb	125Sb	60Co	131I	90Sr	TR	total	total	total	total
Efluente final .	0,03	0,05	0,01	0,003	0,01	0,01	0,24	0,02	0,002	0,5	0,05	0,05	0,05
% de la MPCw ...	0,013	0,022	0,002	0,0002	0,0004	0,001	0,5	0,9	-	-	-	-	-
Total ....	337	884	2.360	133	350	7.090	525	5.600	16.000	170	1.040	1.040	1.040
Coagula- ción ....	1,4	2,0	1,0	2,0	1,0	1,4	1,0	1,0	1,0	1,1	1,3	1,3	1,3
Columna catiónica.	4,4	2,1	262,2	6,6	1,1	4,8	1,5	5.600	3.555	12,0	35,4	35,4	35,4
Columna aniónica .	8,3	42,0	1,8	1,5	80,0	15,0	175,0	1,0	1,8	13,0	28,2	28,2	28,2
Carbón activo ...	3,0	5,0	5,0	6,7	4,0	70,3	2,0	1,0	2,5	1,0	8,0	8,0	8,0

Factores de  
decontaminación.

Con los datos de las Tablas XLVII y XLVIII se han calculado los porcentajes de separación, que aparecen en la Tabla XLIX.

TABLA XLIX - PORCENTAJES DE SEPARACION OBTENIDOS EN EL ENSAYO NUM. 5.

Radioisótopo	% separado
$^{144}\text{Ce}$ .....	99,7
$^{106}\text{Ru}$ .....	99,8
$^{137}\text{Cs}$ .....	99,9
$^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ .....	99,3
$^{125}\text{Sb}$ .....	99,7
$^{60}\text{Co}$ .....	99,9
$^{131}\text{I}$ .....	99,8
$^{90}\text{Sr}$ .....	99,9

Para este ensayo se han obtenido separaciones superiores en todos los casos al 99 %. Estos valores son mejores que los encontrados en la bibliografía. Como para los ensayos anteriores la explicación puede atribuirse a las aportaciones de cada etapa al factor de separación global.

La etapa de floculación - clarificación - filtración resultó específicamente eficaz para  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$  y  $^{60}\text{Co}$ , análogamente a lo ocurrido en los ensayos anteriores.

La resina catiónica resultó específica para la descontaminación de TR (FD = 3,555),  $^{137}\text{Cs}$  (FD = 262,2) y  $^{90}\text{Sr}$  (FD = 5600).

La resina aniónica resultó específica para la descontaminación de  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{60}\text{Co}$  y  $^{131}\text{I}$ .

Y, por último, la etapa de carbón activo fué decisiva para  $^{60}\text{Co}$ , con un factor de descontaminación máximo obtenido de 297.

El lecho de resina catiónica presentó la siguiente secuencia de selectividad:

$\text{Sr} > \text{TR} > \text{Ca} > \text{Cs} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{Zr-Nb} > \text{Co} > \text{Ce} > \text{Ru}$

que responde a la teoría general de intercambio iónico, salvo en lo que se refiere a la posición del Mg con respecto al Co.

CONCLUSIONES

1. Los residuos líquidos radiactivos de bajo nivel de radiactividad pueden descontaminarse, por debajo de las concentraciones máximas admisibles, mediante un proceso que combina las operaciones de coagulación, clarificación, filtración, intercambio iónico y adsorción en carbón activo.
2. En la operación de intercambio iónico se han ensayado las técnicas de lecho mixto y de lechos separados de resinas catiónica y aniónica. Aunque los grados de descontaminación y de desmineralización obtenidos mediante la técnica de lecho mixto han sido mayores, la facilidad de elución con lechos separados favorecería su elección.
3. Para los radioisótopos estudiados ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{131}\text{I}$  y tierras raras) los factores de descontaminación alcanzados en el proceso total, para las condiciones experimentales del trabajo, han variado de 63 para el  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  a 16.000 para el conjunto de tierras raras de fisión.
4. La etapa de coagulación - clarificación - filtración es específica para la descontaminación de  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  y  $^{60}\text{Co}$ .



5. Las mejores descontaminaciones obtenidas en la etapa de intercambio iónico corresponden al  $^{90}\text{Sr}$ , al  $^{137}\text{Cs}$  y al conjunto de tierras raras en la resina catiónica, y al  $^{131}\text{I}$  en la resina aniónica.

6. La selectividad de la resina catiónica para con los distintos elementos estudiados responde a la secuencia:

$\text{Sr} > \text{TR} > \text{Ca} > \text{Cs} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{Zr-Nb} > \text{Co} > \text{Ce} > \text{Ru}$

7. La selectividad de la resina aniónica para con los distintos radioisótopos que se presentan en forma aniónica responde a la secuencia:

$\text{I} > \text{Ru} > \text{Sb} > \text{Co}$

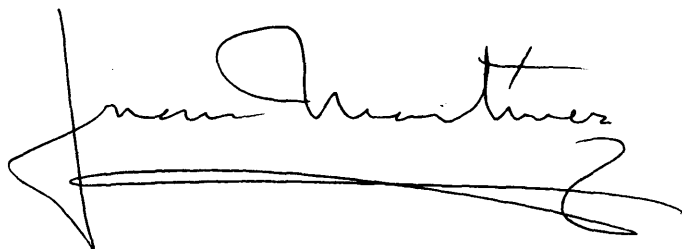
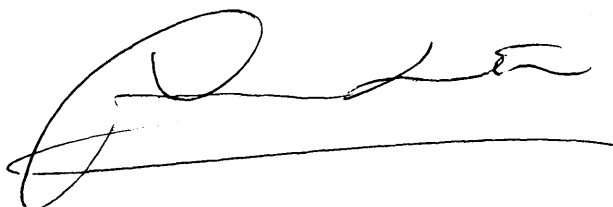
8. El proceso supone la obtención de agua descontaminada y desmineralizada, que puede volver a utilizarse, con lo que se elimina el vertido. Además, al volver a tener que ser descontaminada, por haber disminuido el contenido salino aumentará la duración del ciclo de carga, y, por lo tanto, la eficacia de la instalación.

9. Se ha demostrado que la medida de la conductividad específica del efluente puede ser un medio económico y eficaz de controlar el ciclo de carga, desde el punto de vista de la radiactividad.

10. La elución puede efectuarse con  $\text{HNO}_3$  6M para la resina catiónica y con  $\text{NaOH}$  2M para la resina aniónica.
11. Se han obtenido descontaminaciones adicionales de  $^{60}\text{Co}$  y  $^{106}\text{Ru}$  en la columna de carbón activo, que pueden explicarse por la selectividad de este material para las formas no iónicas de estos elementos.
12. Mediante la técnica de medida del Potencial Zeta se controla eficazmente la etapa de coagulación.

Resuelto el Tribunal que suscribe en el día de la fecha, acordó calificar la presente Tesis Doctoral con la censura de Satisfactoria con honores

Madrid, 5 de Mayo de 1969



BIBLIOGRAFIA.

- (1) ADAMS, B.A. y HOLMES, E.L.; J.Soc.Chem.Ind., 54  
1-6T (1935).
- (2) AMBERSON, C.B. y RHODES, D.W.; "Practices in the  
treatment of low-and intermediate-level radio-  
active wastes", IAEA, Viena (1966), págs. 419-37.
- (3) AMPHLETT, C.B.; "Treatment and Disposal of Radioac-  
tive Wastes", Pergamon Press, Londres (1961),  
pág. 7.
- (4) ---; Ibid. pág. 25.
- (5) ---; Ibid. pág. 160.
- (6) Anónimo; "Oak Ridge National Laboratory Master Ana-  
lytical Manual", TID 7015, Section 2: Radioche-  
mical Methods, Oak Ridge, Tenn., USA (1953-1962).
- (7) ---; Ibid., Método 2-21181 (1954).
- (8) ---; Ibid., Método 2-21391 (1957).
- (9) ---; Ibid., Método 2-21221, Suplemento 1 (1958).
- (10) ---; Ibid., Método 2-21041, Suplemento 4 (1961).
- (11) ---; Ibid., Método 2-21193, Suplemento 1 (1958).
- (12) Anónimo; "Technology of radioactive waste management  
avoiding environmental disposal", Technical Reports  
Series, No. 27, IAEA, Viena (1964), págs. 85-6.

- (13) ---; Ibid., págs. 48, 49 y 54.
- (14) ---; Ibid., pág. 115.
- (15) ---; Ibid., págs. 113-4.
- (16) Anónimo; "Duolite Ion Exchange Manual", Chemical Process Co., Redwood City, California, USA (1960), pág. 80.
- (17) Anónimo; "Dowex. Ion Exchange", The Dow Chemical Co., Midland, Michigan, USA (1958), pág. 61.
- (18) ---; Ibid., págs. 71-75.
- (19) Anónimo; ORNL - 2993 (1960).
- (20) Anónimo; KLX - 1363 (1956).
- (21) Anónimo; KLX - 1336 (1956).
- (22) Anónimo; KLX - 1326 (1956).
- (23) Anónimo; ORNL - 3627 (1964), págs. 104-9.
- (24) Anónimo; ORNL - 2557 (1959), pág. 27.
- (25) Anónimo; "Recommendations of the ICRP", Report of Main Commission, Pergamon Press, Londres (1959).
- (26) Anónimo; "Maximum permissible body burdens and maximum permissible concentrations of radionuclides in air and in water for occupational exposure", National Bureau of Standards, Handbook 69, Washington D.C. (1959).

- (27) Anónimo; "Hazards study of the Eurochemic Plant",  
Eurochemic, Mol, Bélgica (1965).
- (28) Anónimo; "Betz Handbook of Industrial Water Condi-  
tioning", 6ª ed., Betz Laboratories Inc., Phila-  
delphia (1962).
- (29) ---; Ibid., págs. 344-5.
- (30) ---; Ibid., págs. 367-9.
- (31) ---; Ibid., págs. 336-9.
- (32) ---; Ibid., págs. 346-9.
- (33) ---; Ibid., págs. 399-400.
- (34) ---; Ibid., págs. 391-4.
- (35) ---; Ibid., págs. 401-3.
- (36) ---; Ibid., págs. 350-2.
- (37) ---; Ibid., págs. 379-80.
- (38) ---; Ibid., págs. 374-6.
- (39) AYRES, J.A.; J.Amer.Chem.Soc., 69, 2879 (1947).
- (40) ---; Ind.Eng.Chem., 43, 1526-31 (1951).
- (41) BALCAR, F.R. et al.; KLX - 1389 (1953).
- (42) BALUKOVA, V.D. et al.; "Practices in the treatment  
of low-and intermediate-level wastes", IAEA,  
Viena (1966), págs. 841-67.

- (43) BARBOUR, R.A.; Ibid., págs. 911-19.
- (44) BARNEY, D.L.; KAPL - 1462 (1955).
- (45) BIER, M.; "Electrophoresis", Academic Press Inc.,  
Nueva York (1959).
- (46) BLANCO, R.E.; Annual Meeting of the National Technical Task Committee on Industrial Wastes, St. Louis, Mo., USA (1963).
- (47) ---; Conf. 660208, USAEC (1966), págs. 3-14.
- (48) ---; Ibid., págs. 810-6.
- (49) BOLSHAKOV, K.A. et al.; 2<sup>nd</sup>. Int.Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 18, 127-32, Ginebra (1959).
- (50) BOYD, G.E. et al.; J.Amer.Chem.Soc., 69, 2818 (1947).
- (51) BROOKSBANK, R.E. et al.; ORNL-3349 (1963).
- (52) BURNS, R.H.; AERE M-1335 (1964).
- (53) --- et al.; "Practices in the treatment of low-and intermediate-level radioactive wastes", IAEA, Viena (1966), págs. 17-29.
- (54) --- et al.; Ibid., págs. 223-253.
- (55) CADDEL, J.R. y MOISON, R.L.; Chem.Eng.Progr.Symp. Series No. 14, 50, 1-5 (1954).
- (56) CLARKE, J.H.; AERE R-4905 (1965).

- (57) --- et al.; AERE R-4314 (1963).
- (58) COLLINS, J.C.; "Radioactive wastes. Their treatment and disposal", John Wiley and Sons, Nueva York (1960), pág. 142.
- (59) COWSER, K.E. et al.; 2<sup>nd</sup>.Int.Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 18, P/2534, Ginebra (1959), págs. 161-73.
- (60) DAVIS, W.Jr.; ORNL-3811 (1965).
- (61) EMELITY, L.A. et al.; "Practices in the treatment of low-and intermediate-level radioactive wastes", IAEA, Viena (1966), págs. 187-204.
- (62) FERNANDEZ, N.; *Énergie Nucléaire*, 5, 4, 282-90 (1963).
- (63) FISHER, S.A.; USAEC, RMO-2528 (1954).
- (64) FOSTER, R.F. y DAVIS, J.J.; 1<sup>st</sup>.Int.Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/280, Ginebra (1955).
- (65) FRIEDLANDER, G. y KENNEDY, J.W.; "Nuclear and Radiochemistry", John Wiley and Sons, Nueva York (1962), pág. 219.
- (66) FRIEND, A.G.; MS Thesis, Virginia Polytechnic Institute, USA (1952).
- (67) GAUDERNACK, B. y LUNDBY, J.E.; "Practices in the treatment of low-and intermediate-level radioactive wastes", IAEA, Viena (1966), págs. 147-61.



- (68) GIRDLER, R.M.; "Practices in the treatment of low-and intermediate-level radioactive wastes", IAEA, Viena (1966), págs. 477-96.
- (69) GLUECKAUF, E.; "Atomic Energy Waste. Its nature, use and disposal", Butterworths, Londres (1961) pág. 216.
- (70) ---; Ibid., pág. 219.
- (71) GOODAL, C.A.; HW-49658 (1957).
- (72) HARRIS, D.H. y TOMPKINS, E.R.; J.Amer.Chem.Soc., 69, 2792 (1947).
- (73) HIGGINS, I.R.; Ind.Eng.Chem., 53, 635-7 (1961).
- (74) ---; ORNL-1325 (1953).
- (75) --- y MESSING, A.F.; ORNL-2491 (1958).
- (76) --- y WYMER, R.G.; ORNL-1984 (1955).
- (77) --- y ROBERTS, J.T.; Chem.Eng.Progr.Symp. Series No.14, 50, 87 (1954).
- (78) HOLCOMB, R.R.; ORNL-2899 (1960).
- (79) ---; ORNL-3322 (1963).
- (80) --- y ROBERTS, J.T.; ORNL-TM-5 (1961).
- (81) HUTCHINSON, J.P. et al.; TID-7157 (1956), pág. 310.
- (82) Institutt for Atomenergi, Kjeller, Noruega, comunicación privada (1965).

- (83) JOHNSON, W.C. et al.; Chem.Eng.News, 25, 2494 (1947).
- (84) KETELLE, B.H. y BOYD, G.E.; J.Amer.Chem.Soc., 69  
2800 (1947).
- (85) KING, L.J. e ICHIKAWA, M.; ORNL-3863 (1965).
- (86) KRAUSE, H. y NENTWICH, O.; "Practices in the treatment  
of low-and intermediate-level radioactive wastes",  
IAEA, Viena (1966), págs. 317-37.
- (87) --- et al.; "Waste Management Research Abstracts No.1",  
IAEA, Viena (1965), pág. 8.
- (88) KUNIN, R. y BARRY, R.E.; Ind.Eng.Chem., 41, 1269  
(1949).
- (89) KVAM, D.J.; "Practices in the treatment of low-and  
intermediate-level radioactive wastes", IAEA,  
Viena (1966), pág. 7.
- (90) LACY, W.J.; J.Amer.Water Works Assoc., 44, 824  
(1952).
- (91) ---; Ind.Eng.Chem., 46, 1061 (1954).
- (92) --- y LINDSTEN, D.C.; ORNL-CF-55-1-200 (1955).
- (93) --- ---; Ind.Eng.Chem., 49, 1725-6 (1957).
- (94) LEVI, H.W. y MELZER, H.; "Practices in the treatment  
of low-and intermediate-level radioactive wastes",  
IAEA, Viena (1966), págs. 355-70.

- (95) LINDSAY, W.T. y ABRAMS, C.S.; WAPD-PWR-CP-2636 (1957).
- (96) de LORA, F. y LOPEZ, B.; "Practices in the treatment of low-and intermediate-level radioactive wastes", IAEA, Viena (1966), págs. 403-10.
- (97) MILLER, H.W. y KLINE, G.E.; J.Amer.Chem.Soc., 73, 2741 (1951).
- (98) MORGAN, K.Z.; ORNL-2049 (1956).
- (99) MURRAY, N.F.; AECL-1975 (1964).
- (100) NATER, K.A.; 2<sup>nd</sup>.Int.Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 29, 238-45, Ginebra (1959).
- (101) PARKER, G.W. et al.; en "Ion Exchange Technology", Academic Press, Nueva York (1956), págs. 391-457.
- (102) PAYNE, J.; M.A.Thesis, Vanderbilt Univ., USA (1956).
- (103) RIDDICK, T.M.; "Zeta-Meter Instruction Manual", Zeta-Meter Inc., Nueva York.
- (104) ---; Ibid., pág. 53.
- (105) ---; Chem.Eng., 68, 13, 121-6 (1961).
- (106) ---; Chem.Eng., 68, 14, 141-6 (1961).
- (107) ---; J.Amer.Water Works Assoc., 53, 8, 1007-30 (1961).
- (108) RIMSHAW, S.J.; TID-7157 (1956), pág. 303.
- (109) ROBERTS, J.T. y HOLCOMB, R.R.; ORNL-3036 (1961).

- (110) RODGER, W.A.; Chem.Eng.Progress, 50, 5, 263-6 (1954).
- (111) --- y FINEMAN, P.; Nucleonics, 9, 6, 51 (1951).
- (112) ROHDE, K.; ANL-4588 (1950), pág. 127.
- (113) ---; ANL-4820 (1952), pág. 118.
- (114) --- y SETTLE, J.; ANL-4633 (1951), pág. 122.
- (115) SMITH, L.L. y GROH, H.J.; DP-549 (1961).
- (116) SOLDANO, B.A. y BOYD, G.E.; ORNL-1344 (1952), págs.  
19-21.
- (117) SPEDDING, F.H. et al.; J.Amer.Chem.Soc.; 69, 2777  
(1947).
- (118) ---; Ibid., 2786.
- (119) ---; Ibid., 2812.
- (120) STRAUB, C.P.; "Low Level Radioactive Wastes", USAEC,  
Washington D.C. (1964), pág. 3.
- (121) ---; Ibid., pág. 42.
- (122) ---; Ibid., pág. 273.
- (123) ---; Ibid., pág. 274.
- (124) ---; Ibid., pág. 275.
- (125) ---; Ibid., pág. 276.
- (126) ---; Ibid., pág. 279.
- (127) ---; Ibid., pág. 300.

- (128) SUAREZ, J.A.; Informe 003/007/66, J.E.N. División de Materiales, Madrid (1966), págs. 37-9.
- (129) SUGIMOTO, S. e ISHIHARA, T.; "Practices in the treatment of low-and intermediate-level radioactive wastes", IAEA, Viena (1966), págs. 207-22.
- (130) SWOPE, H.G.; en "Ion Exchange Technology", Academic Press, Nueva York (1956), págs. 469-75.
- (131) ---; Ibid., pág. 466.
- (132) ---; Ibid., pág. 490.
- (133) ---; Ibid., pág. 503.
- (134) ---; J.Amer.Water Works Assoc., 49, 1085-102 (1957).
- (135) ---; Proc. 9<sup>th</sup> Ind.Waste Congress, Purdue Univ., USA (1955).
- (136) --- y ANDERSON, E.; Ind.Eng.Chem., 47, 78-83 (1955).
- (137) --- y KLINE, W.H.; ANL-5290 (1954).
- (138) --- et al.; ANL-5039 (1953), pág. 87.
- (139) --- et al.; ANL-5388 (1954), pág. 91.
- (140) THOMPSON, J. y REENTS, A.C.; Ind.Eng.Chem., 51, 1259-61 (1959).
- (141) TOMLINSON, R.E. et al.; 3<sup>rd</sup> Int.Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/252, Ginebra (1964).
- (142) TOMPKINS, E.R. y MAYER, S.W.; J.Amer.Chem.Soc., 69, 2589 (1947).

- (143) --- et al.; J.Amer.Chem.Soc., 69, 2769 (1947).
- (144) TROFIMOV, D.I. et al.; "Practices in the treatment of low-and intermediate-level radioactive wastes", IAEA, Viena (1966), págs. 449-75.
- (145) UTLEY, J.W.; Ph.D.Thesis, Vanderbilt Univ., USA (1959).
- (146) VAN DE VOORDE, N. y HOFFMAN, E.; "Practices in the treatment of low-and intermediate-level radioactive wastes", IAEA, Viena (1966), págs. 527-68.
- (147) VOZNESENSKY, S.A. et al.; 2<sup>nd</sup>.Int.Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 18, 123-6, Ginebra (1959).
- (148) WALTER, C.W.; Am.Coll. of Surg., pág. 483 (1950).
- (149) WAY, J.T.; J.Roy.Agr.Soc.Engl., 11, 313-79 (1850).
- (150) WEDEMEYER, R.E.; Ph.D.Thesis, Vanderbilt Univ., USA (1953).
- (151) YAMAMOTO, Y. et al.; "Disposal of Radioactive Wastes", Vol.I, IAEA, Viena (1960), págs. 525-32.
- (152) YEE, W.C.; ORNL-TM-1135 (1965).
- (153) --- y DAVIS, W.Jr.; American Nuclear Society Winter Meeting, San Francisco (1964).